

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-255403

(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.Cl. G02B 1/11
B32B 7/02
G02B 1/10
G02B 5/02
G02F 1/1335
H01J 29/89
H04N 5/72

(21)Application number : 2000-073977

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

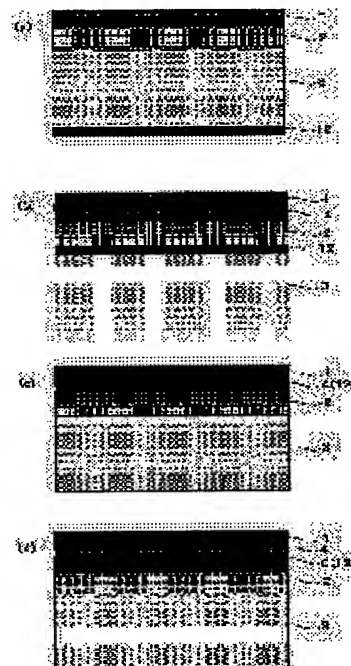
(22)Date of filing : 13.03.2000

(72)Inventor : YAMADA TSUKASA

(54) ANTISTATIC REFLECTION PREVENTING FILM AND CATHODE RAY TUBE DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reflection preventing transparent conductive laminated film with excellent antistatic, reflection preventing and antifouling properties and productivity and additionally an excellent mechanical property, capable of sticking to a face panel and a cathode ray tube display device using the same.
SOLUTION: The antistatic reflection preventing film is characterized by arranging an antistatic layer with $\leq 10^{-8}$ (Ωcm^{-3}) volume resistivity on a transparent substrate, a hard coat layer comprising inorganic particulates and a cross-linked product of a polyfunctional acrylate compound, a low refractive index layer with the refractive index smaller than the refractive index of the hard coat layer and furthermore, an antifouling layer formed on the outermost layer. The cathode ray tube display device uses the same.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-255403

(P2001-255403A)

(43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 2 B 1/11 | | B 3 2 B 7/02 | 1 0 3 2 H 0 4 2 |
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 3 | G 0 2 B 5/02 | B 2 H 0 9 1 |
| G 0 2 B 1/10 | | G 0 2 F 1/1335 | 2 K 0 0 9 |
| 5/02 | | H 0 1 J 29/89 | 4 F 1 0 0 |
| G 0 2 F 1/1335 | | H 0 4 N 5/72 | A 5 C 0 3 2 |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-73977(P2000-73977)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山田 司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100101719

弁理士 野口 恭弘

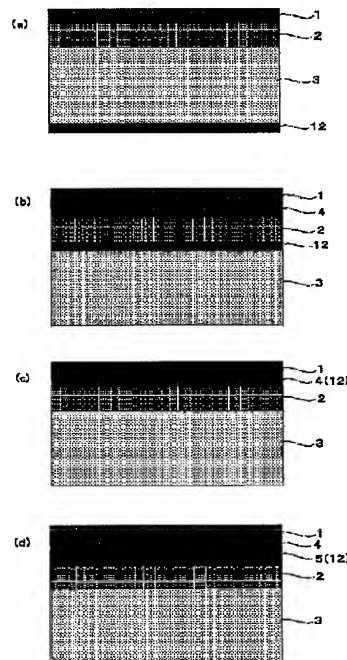
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止反射防止フィルムおよびそれを用いた陰極線管表示装置

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止性、反射防止性、防汚性、生産性に加えて機械特性にも優れたフェースパネルに貼り付けることの可能な反射防止透明導電性積層フィルムおよびそれを用いた陰極線管表示装置を提供すること

【解決手段】 透明基材上に、体積抵抗率が 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) 以下の帯電防止層と、無機微粒子および多官能アクリレート化合物の架橋物で構成されるハードコート層と、該ハードコート層の屈折率よりも小さな屈折率を有する低屈折率層と、さらに最外層に形成された防汚層を設けたことを特徴とする帯電防止反射防止フィルムおよびそれを用いた陰極線管表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上に、体積抵抗率が 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) 以下の帯電防止層と、無機微粒子および多官能アクリレート化合物の架橋物で構成されるハードコート層と、該ハードコート層の屈折率よりも小さな屈折率を有する低屈折率層と、さらに最外層に形成された防汚層を設けたことを特徴とする帯電防止反射防止フィルム。

【請求項2】 ハードコート層を構成する無機微粒子が少なくとも酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウムのいずれかから選ばれる無機微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項3】 帯電防止層が実質的にZn, Ti, Al, In, Si, Mg, Ba, Mo, W,又はVを主成分とした金属酸化物で構成されることを特徴とした請求項1又は2に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項4】 該低屈折率層が、1.20ないし1.70の屈折率を有する請求項1ないし3いずれか1項に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項5】 該低屈折率層が無機微粒子を50ないし95質量%およびポリマーを5ないし50質量%含み、該無機微粒子の平均粒径が0.5ないし200nm範囲にあり、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成したものであることを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項6】 低屈折率層とハードコート層との間にハードコート層よりも屈折率の高い層（高屈折率層）を設けたことを特徴とする請求項1ないし5いずれか1項に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項7】 高屈折率層が帯電防止層と同一層であることを特徴とする請求項6に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項8】 高屈折率層とハードコート層との間にハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層（中屈折率層）を設けたことを特徴とする請求項6又は7に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項9】 中屈折率層が帯電防止層と同一層であることを特徴とする請求項8に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項10】 陰極線管表示装置の表面に配置されることを特徴とする請求項1ないし9いずれか1項に記載の帯電防止反射防止フィルム。

【請求項11】 請求項1ないし10いずれか1項に記載の帯電防止反射防止フィルムを用いた陰極線管表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた帯電防止効果、反射防止効果、機械特性及び防汚性に優れた帯電防

止反射防止フィルムおよびそれを用いた陰極線管表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置には、外光の反射による表示コントラストの低下を目的として反射防止膜が設けられているものが多い。反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。

【0003】 蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。特公昭60-59250号公報は、微細空孔と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細空孔は、層の塗布後に活性化ガス処理を行ない、ガスが層から離脱することによって形成される。特開昭59-50401号公報は、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜を開示している。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜を開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。

【0004】 特開平2-245702号公報は、二種類以上の超微粒子（例えば、 MgF_2 と SiO_2 ）を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭59-50401号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた SiO_2 により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。特開平2-245702号公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に間隙が生じている。特開平5-13021号公報は、上記特開平2-245702号公報記載の反射防止膜に存在する超微粒子間隙をバインダーで充填することを開示している。特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。

【0005】 一方、これらのディスプレイは、フェースパネル面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する問題点を有している。またフェースパネル面

は手が触れたり、汚れを落とすことにより、擦り傷が発生しやすい問題がある。

【0006】フィルムの帯電防止のためには体積抵抗率を 10^{-12} (Ωcm^3) 以下とすることが有効であり、具体的な方法としては吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマー、アニオンポリマー、コロイダルシリカなどを添加することが一般に知られている。しかしながら、実際には体積抵抗率 10^{-12} ないし 10^{-9} (Ωcm^3) 程度では帯電防止の効果は不十分であり埃の付着を十分防止できないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、帯電防止性、反射防止性、防汚性、生産性に加えて機械特性にも優れたフェースパネルに貼り付けることの可能な反射防止透明導電性積層フィルムおよびそれを用いた陰極線管表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】これらの課題を解決するため、透明基材上に、無機微粒子および多官能アクリレート化合物の架橋によって得られたハードコート層と、該ハードコート層の屈折率よりも小さな屈折率を有する低屈折率層と、さらに最外層に形成された防汚層とを含む構成からなる反射防止透明積層フィルムの少なくとも一面に体積抵抗率が 10^{-9} (Ωcm^3) 以下の帯電防止層を賦与することで優れた帯電防止効果、反射防止効果、機械特性及び防汚性に優れた帯電防止反射防止フィルムを作成可能であることがわかった。また、本発明者が、無機微粒子の塗布により形成する低屈折率層について研究を進めたところ、無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成すると、層の屈折率が低下することが判明した。微粒子間にマイクロボイドを形成することで、屈折率が非常に低い低屈折率層が得られる。特開平2-245702号公報に記載の反射防止膜では、積み重なった超微粒子の間に間隙が生じている。ただし、同公報は、間隙を第1図に示唆しているだけであって、間隙の光学的機能については全く記載していない。また、空隙を有する低屈折率層は、強度が弱いとの問題がある。低屈折率層は、画像表示装置の表示面やレンズの外側表面に配置される。そのため、低屈折率層には一定の強度が要求されている。特開平2-245702号公報に記載の反射防止膜は、実質的に無機化合物のみで構成されており、硬いが非常に脆い膜になっている。特開平5-13021号公報に記載されているように、微粒子間の空隙をバインダーで充填すれば、強度の問題は解消できる。しかし、本発明者の研究によれば、微粒子間の空隙をバインダーで充填すると、層の屈折率を低下させる間隙の光学的機能が失われる。特開平7-48527号公報に記載されている多孔質シリカのように、微粒子間ではなく、微粒子内にマイクロボイドを

形成することもできる。しかし、微粒子内のマイクロボイドでは、層の屈折率を十分に低下させる程度の高い空隙率を得ることが難しい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1は、反射防止膜の低屈折率層の断面模式図である。図1の反射防止膜の上側が表面であり、下側に画像表示装置がある。図1に示すように、低屈折率層(1)は多孔質層である。低屈折率層(1)内では、平均粒径が0.5ないし200nmの無機微粒子(11)が少なくとも2個以上(図1では3個)積み重なっている。そして、無機微粒子(11)の間に、マイクロボイド(粒子間マイクロボイド)(12)が形成されている。無機微粒子(11)は多孔性であって微粒子内にもマイクロボイド(粒子内マイクロボイド)(13)が形成されている。低屈折率層(1)は、さらにポリマー(14)を5ないし50質量%の量で含む。ポリマー(14)は、無機微粒子(11)を接着しているが、粒子間マイクロボイド(12)および粒子内マイクロボイド(13)を充填していない。図1に示すように、粒子間マイクロボイド(12)は、ポリマー(14)と無機微粒子(11)により閉じている(開口ではない)ことが好ましい。

【0010】図2は、反射防止膜の様々な層構成を示す断面模式図である。図2の(a)に示す態様は、帯電防止層(12)、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。図2の(b)に示す態様は、透明支持体(3)、帯電防止層(12)、ハードコート層(2)、高屈折率層(4)、そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。図2の(c)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、高屈折率層兼帯電防止層(4)、そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。更に、図2の(d)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、中屈折率層兼帯電防止層(4)、高屈折率層(5)そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。

【0011】[無機微粒子および粒子内マイクロボイド] 低屈折率層に用いられる無機微粒子(低屈折率層用無機微粒子)の平均粒径は、0.5ないし200nmである。粒子径が増大すると前方散乱が増加し、200nmを越えると散乱光に色付きが生じる。平均粒径は、1ないし100nmであることが好ましく、3ないし70nmであることがさらに好ましく、5ないし40nmの範囲であることが最も好ましい。低屈折率層用無機微粒子の粒径は、なるべく均一(単分散)であることが好ましい。低屈折率層用無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。低屈折率層用無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることがさらに好ま

しく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

【0012】低屈折層用無機微粒子内のマイクロボイドは、例えば粒子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成することができる。シリカの分子を架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。マイクロボイドを有する（多孔質）低屈折層用無機微粒子は、ゾルゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉碎して分散物を得ることもできる。市販の多孔質低屈折層用無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。マイクロボイドを有する低屈折層用無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。低屈折層用無機微粒子の量は、低屈折率層全量の50ないし95質量%である。低屈折層用無機微粒子の量は、50ないし90質量%であることが好ましく、60ないし90質量%であることがさらに好ましく、70ないし90質量%であることが最も好ましい。

【0013】「粒子間マイクロボイド」低屈折率層では、粒子内マイクロボイドを有する低屈折層用無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にもマイクロボイドが形成されている。低屈折率層の空隙率（粒子内マイクロボイドと粒子間マイクロボイドの合計）は、3ないし50体積%であることが好ましく、5ないし35体積%であることがさらに好ましい。なお、粒径が等しい（完全な単分散の）球状微粒子を最密充填すると、微粒子間に26体積%の空隙率の粒子間マイクロボイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、微粒子間に48体積%の空隙率のマイクロボイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内マイクロボイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からかなり変動する。空隙率（マイクロボイドの大きさ）を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。本発明では、低屈折層用無機微粒子を積み重ねてマイクロボイドを形成するため、低屈折層用無機微粒子の粒径を調整することで、粒子間マイクロボイドの大きさも適度の（光を散乱せず、低屈折率層の強度に問題が生じな

い）値に容易に調節できる。さらに、低屈折層用無機微粒子の粒径を均一にすることで、粒子間マイクロボイドの大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることができる。これにより、低屈折率層は微視的にはマイクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。

【0014】マイクロボイドを形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する微粒子とポリマーとの総屈折率和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当りの屈折率の和になる。微粒子とポリマーの屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気屈折率は1.00である。そのため、マイクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。粒子間マイクロボイドは、低屈折層用無機微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙は、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面での光の散乱が少ないとの利点がある。

【0015】「ポリマー」低屈折率層は、5ないし50質量%の量のポリマーを含む。ポリマーは、低屈折層用無機微粒子を接着し、マイクロボイドを含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、マイクロボイドを充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10ないし30質量%であることが好ましい。ポリマーで低屈折層用無機微粒子を接着するためには、

（1）低屈折層用無機微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させるか、あるいは（2）低屈折層用無機微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用することが好ましい。（1）の表面処理剤に結合させるポリマーは、

（2）のバインダーポリマーであることが好ましい。（2）のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。（1）と（2）を組み合わせ、実施することが好ましい。（1）表面処理および（2）バインダーについて、順次説明する。

【0016】（1）表面処理

低屈折層用無機微粒子には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。低屈折層用無機微粒子が二酸化ケイ素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に有効に実施できる。好ましいシランカップリング剤を、下記式（I a）および（I b）で示す。

【0017】

【化1】



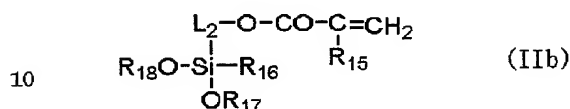
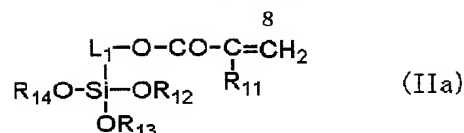
【0018】式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1ないし10のアルキル基、炭素原子数が6ないし10のアリール基、炭素原子数が2ないし10のアルケニル基、炭素原子数が2ないし10のアルキニル基または炭素原子数が7ないし10のアラルキル基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1ないし6のアルキル基または炭素原子数が2ないし6のアシル基である。式

(Ia) および式 (Ib) において、 R_1 、 R_2 および R_3 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基であることが好ましく、アルキル基、アリール基またはアルケニル基であることがさらに好ましく、アルキル基またはアルケニル基であることが最も好ましい。アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、グリシジル基、グリシジロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基 (例、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ)、メルカプト、アミノ、カルボキシル、シアノ、イソシアナトおよびアルケニルスルホニル基 (例、ビニルスルホニル) が含まれる。

【0019】式 (Ia) および式 (Ib) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、アルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基が含まれる。シランカップリング剤は、分子内に二重結合を有し、その二重結合の反応によりポリマーと結合させることが好ましい。二重結合は、式 (Ia) と式 (Ib) の R_1 、 R_2 、または R_3 の置換基中に存在していることが好ましい。特に好ましいシランカップリング剤を、下記式 (IIa) および (IIb) で示す。

【0020】

【化2】



【0021】式中、 R_{11} および R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチルであり、 R_{16} は、炭素原子数が1ないし10のアルキル基、炭素原子数が6ないし10のアリール基、炭素原子数が2ないし10のアルケニル基、炭素原子数が2ないし10のアルキニル基または炭素原子数が7ないし10のアラルキル基であり、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1ないし6のアルキル基または炭素原子数が2ないし6のアシル基であり、 L_1 および L_2 は二価の連結基である。式 (IIb) において、 R_{16} は、式 (Ia) および式 (Ib) の R_1 、 R_2 および R_3 と同様の定義を有する。式 (IIa) 式 (IIb) において、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{17} および R_{18} は、式 (Ia) および式 (Ib) の R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 と同様の定義を有する。式 (IIa) 式 (IIb) において、 L_1 および L_2 は、アルキレン基であることが好ましく、炭素原子数が1ないし10のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1ないし6のアルキレン基であることが最も好ましい。

【0022】式 (Ia) で示されるシランカップリング剤の例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシジロキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシジロキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -(β -グリシジロキシエトキシ)プロビルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロビルトリメ

トキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランおよび β -シアノエチルトリエトキシシランが含まれる。分子内に二重結合を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましく、式(I I a)で示される γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0023】式(I b)で示されるシランカップリング剤の例には、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルフェニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが含まれる。

【0024】分子内に二重結合を有する γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが好ましく、式(I I b)で示される γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが特に好ましい。

【0025】二種類以上のカップリング剤を併用してもよい。式(I a)および式(I b)で示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリング剤を用いてもよい。他のシランカップリング剤には、オルトケイ酸のアルキルエステル（例、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n-プロピル、オルトケ

イ酸i-プロピル、オルトケイ酸n-ブチル、オルトケイ酸sec-ブチル、オルトケイ酸t-ブチル）およびその加水分解物が含まれる。カップリング剤による表面処理は、低屈折層用無機微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸（例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸）、有機酸（例、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸）、またはこれらの塩（例、金属塩、アンモニウム塩）を、分散物に添加してもよい。

【0026】(2) バインダー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0027】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジエンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントリ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導

体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。

【0028】また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。バインダーポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に重合反応（必要ならばさらに架橋反応）により形成することが好ましい。重合反応および架橋反

10 応に使用する熱重合開始剤の例には、無機過酸化物（例、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム）、アゾニトリル化合物（例、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム）、アゾアミジン化合物（例、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミド）塩酸塩）、環状アゾアミジン化合物（例、2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン塩酸塩）、アゾアミド化合物（例、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド）、アゾ化

20 合物（例、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート）および有機過酸化物（例、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート）が含まれる。

【0029】重合反応および架橋反応に使用できる活性エネルギー線重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド

30 類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノンが

40 含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。活性エネルギー線としては、紫外線（近紫外線から真空紫外線まで）、電子線、α線、γ線などが挙げられるが、紫外線が好ましく

使用できる。紫外線源としては、水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマー・レーザー等を挙げることができる。低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー（例、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂）を添加してもよい。

【0030】〔低屈折率層〕低屈折率層は、以上の微粒子およびポリマーを含み、マイクロボイド構造を有する層である。低屈折率層の屈折率は、1.20ないし1.55であることが好ましく、1.30ないし1.55であることがさらに好ましい。低屈折率層の層厚は、50ないし400nmであることが好ましく、50ないし200nmであることがさらに好ましい。

【0031】〔透明支持体〕反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明支持体を有することが好ましい。透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4ないし1.7であることが好ましい。

【0032】〔高屈折率層および中屈折率層〕図2の（b）に示すように、低屈折率層と透明支持体との間に高屈折率層を設けてもよい。また、図2の（c）に示すように、高屈折率層と透明支持体との間に中屈折率層を設けてもよい。高屈折率層の屈折率は、1.65ないし2.40であることが好ましく、1.70ないし2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する、中屈折率層の屈折率は、1.

55ないし1.70であることが好ましい。

【0033】中屈折率層および高屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。屈折率の高い無機微粒子（高屈折率用無機粒子）を上記ポリマー中に分散してもよい。高屈折率用無機粒子を用いる場合は、比較的屈折率の低いポリマー、例えば、ビニル系ポリマー（アクリル系ポリマーを含む）、ポリエステル系ポリマー（アルキド系ポリマーを含む）、セルロース系ポリマーやウレタン系ポリマーでも、無機微粒子を安定に分散するために用いることができる。

【0034】有機置換されたケイ素化合物を、高屈折率層または中屈折率層に添加してもよい。ケイ素化合物としては、低屈折率層の無機微粒子の表面処理に使用するシランカップリング剤またはその加水分解物が好ましく用いられる。高屈折率用無機粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましい。無機微粒子の粉末またはコロイド状分散物を上記のポリマーまたは有機ケイ素化合物中と混合して使用する。高屈折率用無機粒子の平均粒径は、10ないし100nmであることが好ましい。被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。

【0035】有機金属化合物の例には、金属アルコレート（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例、ジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミ

ニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニールアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。アルキルシリケート類、その加水分解物および微粒子状シリカ、特にコロイド状に分散したシリカゲルを高屈折率層または中屈折率層に添加してもよい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0036】[ハードコート層]ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与する機能を有する。ハードコート層は、架橋しているポリマーを含む。架橋しているポリマーを含むハードコート層は、多官能モノマーと重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーを重合させることにより形成できる。官能基としては、エチレン性不飽和基が好ましい。多官能モノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能モノマーを併用してもよい。

【0037】ハードコート層に、無機微粒子を添加することで膜としての架橋収縮率を改良し塗膜の平面性を向上させることができる。無機微粒子としては硬度が高いものが好ましく、例えば、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子が含まれる。無機微粒子の平均粒径は、1ないし2000nmであることが好ましく、2ないし1000nmであることがより好ましく、5ないし500nmであることがさらに好ましく、10ないし200nmであることが最も好ましい。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全量の1ないし99質量%であることが好ましく、10ないし90質量%であることがより好ましく、20ないし80質量%であることがさらに好ましく、40ないし60質量%であることが最も好ましい。

【0038】一般に無機微粒子はバインダーポリマーとの親和性が悪いため単に両者を混合するだけでは界面が破壊しやすく、膜として割れ、耐傷性を改善することは困難である。無機微粒子を有機セグメントを含む表面処理剤で処理することで無機微粒子とポリマーバインダーとの親和性は改良されこの問題は解決できる。表面処理剤は一方で金属粒子と結合を形成し得、他方でバインダーポリマーと高い親和性を有することが必要である。金属と結合を生成し得る官能基としては、金属アルコキシ

ドが好ましく、実際にはアルミニウム、チタニウム等の化合物を挙げることができる。あるいは、アニオン性基を有する化合物が好ましく、リン酸、スルホン酸基等の官能基を有することが好ましい。またバインダーポリマーとは化学的に結合させることが好ましく、末端にビニル性重合基等を導入したものが好適である。例えば、エチレン性不飽和基を重合性基および架橋性基として有するモノマーからバインダーポリマーを合成する場合は、金属アルコキシド化合物またはアニオン性化合物の末端にエチレン性不飽和基を有していることが好ましい。

【0039】有機金属化合物の表面処理剤例

a) アルミニウム含有有機化合物例

- a-1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 a-2 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_7)_2$
 a-3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 a-4 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 a-5 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 a-6 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 $\text{OC}_2\text{H}_5\text{COOCH}=\text{CH}_2$
 a-7 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OAl}\{\text{O}(1,4\text{-ph})\text{CH}_2\}_2$

【0040】b) ジルコニウム含有有機化合物

- b-1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OZr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 b-2 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_7\text{OZr}(\text{OC}_2\text{H}_7)_2$
 b-3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OZr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 b-4 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OZr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 b-5 $\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}\}_2\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

【0041】c) チタン含有有機化合物

- c-1 $\{\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}\}_2\text{TiOC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$
 c-2 $\text{Ti}\{\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5\}_2$
 c-3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 c-4 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_7\text{OTi}(\text{OC}_2\text{H}_7)_2$
 c-5 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 c-6 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOSiOTi}(\text{OSiCH}_3)_2$
 c-7 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

【0042】アニオン性官能基含有表面処理剤例

d) リン酸基含有有機化合物例

- d-1 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$
 d-2 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$
 $_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$
 d-3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5_{10}\text{OPO}$

- $(\text{OH})_2$
 d-4 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$
 $_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$
 d-5 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$
 $_{10}\text{OPOC}_{12}$
 d-6 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CH}\{\text{OPO}(\text{OH})_2\}_2$
 d-7 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$
 $_{10}\text{OPO}(\text{ONa})_2$
 d-8 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OCO}(1,4\text{-ph})$
 $\text{C}_6\text{H}_5_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$
 d-9 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{CHC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$
 【0043】e) スルホン酸基含有有機化合物例
 e-1 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$
 e-2 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
 e-3 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$
 $_{10}\text{OSO}_3\text{H}$
 e-4 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5_{10}\text{OSO}_3\text{H}$
 e-5 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_{12}\text{H}_2(1,4\text{-ph})\text{SO}_3\text{H}$
 d-6 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$
 $_{10}\text{OSO}_3\text{Na}$

【0044】f) カルボン酸基含有有機化合物例

- f-1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{H}$
 f-2 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{COOH}$
 f-3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{OCO}(1,2\text{-ph})\text{COOH}$
 f-4 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{H}$
 f-5 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{COOH}$
 f-6 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5\text{COOH}$

ここでphはフェニレン基を示す。

【0045】架橋しているバインダーポリマーの合成反応(多官能モノマーの重合反応)には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1ないし15質量部の範囲で使用することが好ましく、1ないし10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

【0046】[帯電防止層]次に帯電防止層について記す。埃の付着を完全に防止するためには、体積抵抗率が

10⁻⁸ (Ω cm³) 以下の導電性を付与することが必要となる。吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマー、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用でも 10⁻⁸ (Ω cm³) の体積抵抗率の付与は可能であるものの、温湿度依存性が大きく、低湿では十分な導電性を確保できない問題がある。そのため、導電性層素材としては金属酸化物が好ましい。ところで、金属酸化物には着色しているものがあるが、これらの金属酸化物を導電性層素材として用いるとフィルム全体が着色してしまい好ましくない。着色のない金属酸化物を形成する金属として Zn, Ti, Al, In, Si, Mg, Ba, Mo, W, 又は V をあげることができ、これらを主成分とした金属酸化物を用いることが好ましい。具体的な例としては、ZnO, TiO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, SiO₂, MgO, BaO, MoO₃, V₂O₅ 等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特に ZnO, TiO₂, 及び SnO₂ が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば ZnO に対しては Al, In 等の添加物、SnO₂ に対しては Sb, Nb, ハロゲン元素等の添加、また TiO₂ に対しては Nb, Ta 等の添加が効果的である。更にまた、特公昭 59-6235 号に記載の如く、他の結晶性金属粒子あるいは繊維状物 (例えば酸化チタン) に上記の金属酸化物を付着させた素材を使用しても良い。尚、体積抵抗値と表面抵抗値は別の物性値であり単純に比較することはできないが、体積抵抗値で 10⁻⁸ (Ω cm³) 以下の導電性を確保するためには、該導電層が概ね 10⁻¹⁰ (Ω/□) 以下の表面抵抗値を有していればよく更に好ましくは 10⁻⁸ (Ω/□) である。導電層の表面抵抗値は帯電防止層を最表層としたときの値として測定されることが必要であり、本特許に記載の積層フィルムを形成する途中の段階で測定することができる。

【0047】[防汚層] 最外層の防汚層としては、公知のフッ素を含有する低表面エネルギーの化合物が好ましく、具体的にはフッ化炭化水素基を含有するシリコン化合物、フッ化炭化水素基含有ポリマー、フッ化炭化水素、シリコンを有するモノマーのグラフト、ブロック共重合体等が挙げられる。これらは熱硬化性、放射線硬化基を含有する架橋性の樹脂が好ましい。表面の水の接触角は 80℃ 以上が好ましく、90℃ 以上がより好ましい。

【0048】[その他の層] 低屈折率層の上に、保護層を設けてもよい。保護層は、滑り層または汚れ防止層として機能する。滑り層に用いる滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン (例、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン)、天然ワックス (例、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス)、石油ワックス (例、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス)、合成ワックス (例、ポリ

エチレンワックス、フィッシャー・トロブシュワックス)、高級脂肪酸脂肪酸アミド (例、ステアラミド、オレインアミド、N, N'-メチレンビスステアラミド)、高級脂肪酸エステル (例、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート)、高級脂肪酸金属塩 (例、ステアリン酸亜鉛) およびフッ素含有ポリマー (例、パーフルオロ主鎖型パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ側鎖型パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル) が含まれる。反射防止膜には、さらに、防湿層、帯電防止層、下塗り層や保護層を設けてもよい。汚れ防止層には、含フッ素疎水性化合物 (例、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素オイル) を添加する。保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、20 nm 以下であることが好ましい。

【0049】[反射防止膜] 反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法 (米国特許 2681294 号明細書) により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許 2761791 号、同 2941898 号、同 3508947 号、同 3526528 号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253 頁、朝倉書店 (1973) に記載がある。反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。本発明では、低屈折率層に微粒子を使用するため、図 1 に示すように反射防止膜の表面に凹凸が形成されている。微粒子により得られるアンチグレア機能では不十分な場合は、いずれかの層 (好ましくはハードコート層) に比較的大きな粒子 (粒径: 2 ないし 15 μm) を少量 (0.1 ないし 50 質量%) 添加してもよい。

【0050】反射防止膜のヘイズは、3 ないし 30% であることが好ましく、5 ないし 20% であることがさらに好ましく、7 ないし 20% であることが最も好ましい。反射防止膜は、液晶表示装置 (LCD)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や陰極管表示装置 (CRT) のような画像表示装置に適用する。反射防止膜が透明支持体を有する場合は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。帯電防止反射防止フィルムが透明あるいはニュートラルグレイであり、特定の着色のないようにすることは帯電防止反射防止フィルムの好ましい実施態様である。

【0051】

【実施例】[実施例 1]

(無機粒子分散液 (M-1) の調製) セラミックコート

のベッセルに各試薬を以下の量計量した。

| | | |
|------------------------------------|-----|---|
| シクロヘキサノン | 337 | g |
| PM-2 (日本化薬 (株) 製リン酸基含有メタクリレート) | 31 | g |
| AKP-G015 (住友化学工業 (株) 製7μm; 粒径15nm) | 92 | g |

上記混合液をサンドミル (1/4 Gのサンドミル) にて 1600rpm、10時間微細分散した。メディアは1mmφのジルコニアビーズを1400g用いた。

【0052】 (ハードコート層用塗布液の調製) 表面処理したアルミナ微粒子の43質量%シクロヘキサノン分散液116gに、メタノール97g、イソプロパノール163gおよびメチルイソブチルケトン163gを加えた。混合液に、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 200gを加えて溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) 7.5gおよび光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 5.0gを4加えて溶解した。混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0053】 (低屈折率層用塗布液の調製) テトラメトキシシラン100gをメタノール530gと混合した。室温で30質量%アンモニア水を、混合液に滴下し、24*

*時間攪拌した。24時間還流してアンモニアを除去し、20質量%まで濃縮して多孔質無機微粒子分散物を得た。多孔質無機微粒子分散物300gにシランカップリング剤 (KBM-503、信越シリコン (株) 製) 5gおよび0.1N塩酸2gを加え、室温で5時間攪拌した後、4日間室温で放置して、多孔質無機微粒子をシランカップリング処理した。分散物223gに、イソプロピルアルコール789gおよびメタノール450gを加えた。光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) 3.2gおよび光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.6gを32gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加え、さらに、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 2.2gを78gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加えた。混合物を20分間室温で攪拌し、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0054】

(下塗り塗布液-A)

- ・アクリル樹脂 (日本アクリル (株) 製 HA-16) 5質量部
- ・アクリル変性共重合ポリエステル樹脂 (高松樹脂 (株) 製 ベスレジンA-5 15GB) 2.5質量部
- ・ブタジエン-スチレン共重合ラテックス (質量比30/70) 2.5質量部
- ・メラミン樹脂 (住友化学工業 (株) 製 Sumitex Resin M-3) 2.5質量部
- ・酸化アンチモン/酸化錫 (石原産業 (株) SN-100F) 5質量部
- ・ $C_9H_{19} - C_6H_4 - (OCH_2CH_2)_{12}OH$ 0.2質量部
- ・ $C_8H_7 - C_6H_4 - (CH_2CH_2O)_3 (CH_2)_2SO_3K$ 0.1質量部
- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン 0.5質量部
- ・エピクロロヒドリン樹脂 0.1質量部

水 全体で100質量部となるように添加した

【0055】

(下塗り塗布液-B)

- ・アクリル樹脂 (日本アクリル (株) 製 HA-16) 5質量部
- ・アクリル変性共重合ポリエステル樹脂 (高松樹脂 (株) 製 ベスレジンA-5 15GB) 2.5質量部
- ・ブタジエン-スチレン共重合ラテックス (質量比30/70) 2.5質量部
- ・メラミン樹脂 (住友化学工業 (株) 製 Sumitex Resin M-3) 2.5質量部
- ・ $C_9H_{19} - C_6H_4 - (OCH_2CH_2)_{12}OH$ 0.2質量部
- ・ $C_8H_7 - C_6H_4 - (CH_2CH_2O)_3 (CH_2)_2SO_3K$ 0.1質量部
- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン 0.5質量部

・エピクロヒドリン樹脂
・水

【0056】(防汚層用塗布液の調製)熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7214、日本合成ゴム(株)製)にイソプロピルアルコールを加えて、0.2質量%の粗分散液を調製した。粗分散液を、更に超音波分散し、防汚層用塗布液を調製した。

【0057】(帯電防止反射防止フィルムの形成)反射防止透明導電性積層フィルムの作製:188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一面にワイヤーバーを用いて下塗り層液Aを膜厚0.2 μ mになるように塗布、乾燥し下塗り層を形成した。更に反対面に下塗り層液Bを膜厚0.2 μ mになるように塗布、乾燥し下塗り層を形成した。ハードコート塗布液を膜厚8 μ mになるように塗布・乾燥し、紫外線照射しハードコート層を作製した。コロナ処理を施した後、低屈折率層塗布液を膜厚80nmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射した。さらに、防汚層用塗布液を同様にワイヤーバーで5mg/m²塗布し120℃で乾燥・熱処理を行った。

【0058】[実施例2]

(二酸化チタン分散物の調製)二酸化チタン(一次粒子質量平均粒径:50nm、屈折率:2.70)30質量部、アニオン性モノマー(PM21、日本化薬(株)製)3質量部、カチオン性モノマー(DMAEA、興人(株)製)1質量部およびメチルエチルケトン65.2質量部を、ダイノミルにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0059】(中屈折率層用塗布液M-1の調製)シクロヘキサノン172gおよびメチルエチルケトン43gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.18gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.059gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物15.8gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)3.1gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0060】(高屈折率層用塗布液の調製)シクロヘキサノン183gおよびメチルエチルケトン46gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.085gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.028gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物17.9gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)1.0gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0061】(帯電防止反射防止フィルムの形成)実施

0.1質量部

全体で100質量部となるように添加した

例1と全く同様にして帯電防止層、ハードコート層を塗設したフィルムのハードコート層にコロナ処理を施した後、中屈折率層塗布液を膜厚80nmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射した。次いで同様にして高屈折率層、低屈折率層をそれぞれ150nm、95nmの厚みになるように塗設した。さらに、防汚層用塗布液を同様にワイヤーバーで5mg/m²塗布し120℃で乾燥・熱処理を行った。

【0062】[実施例3]

(中屈折率層用塗布液M-2の調製)シクロヘキサノン172gおよびメチルエチルケトン43gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.18gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)0.059gを溶解した。さらに、酸化錫/酸化アンチモンのMEK分散液(SNS10M 石原産業(株)製)15.8gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)3.1gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0063】(帯電防止反射防止フィルムの形成)実施例1と全く同様にしてハードコート層を塗設したフィルムのハードコート層にコロナ処理を施した後、中屈折率層塗布液M-2を膜厚80nmになるように塗布・乾燥し、紫外線照射した以外は全く同様にして反射防止膜を形成した。

【0064】[比較例1]両面の下塗り層を下塗り層液Bで形成した以外は実施例1と全く同様にして反射防止膜を形成した。

【0065】[比較例2]両面の下塗り層を下塗り層液Bで形成した以外は実施例2と全く同様にして反射防止膜を形成した。

【0066】得られた透明導電性フィルムは、以下の方法でその評価を実施した。

1)表面抵抗

試料を25℃、10%で6時間調湿し、4端子法表面抵抗率計(三菱化学(株)製「ロレスタGP」)を用いてその抵抗を測定した。小さいほど好ましい。

2)反射率

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、450~650nmの波長領域における入射光5°における正反射の平均反射率を測定した。

3)耐傷性

スチールウール(3cm四角)に150gの荷重をかけてその表面を擦すり、その表面のすり傷の状態を目視で評価した。

A:傷は認められなかった。

B：傷が少し認められた
C：傷が相当認められた
D：傷が著しく認められた

埃付き

サンプルを25℃60%で1時間調湿後、木綿の布で表面を30回擦った後にタバコの灰をかけ、裏返しにした後にタバコの灰の付着量を目視で評価した。

*

(表1)

| 反射防止膜 | 表面抵抗値 | 反射率 | 耐傷性 | 埃付き |
|-------|---------------------|-----|-----|-----|
| 実施例1 | 5×10^{-7} | 1.2 | A | A |
| 実施例2 | 3×10^{-7} | 0.6 | A | A |
| 実施例3 | 2×10^{-7} | 0.5 | A | A |
| 比較例1 | 8×10^{-12} | 0.7 | A | C |
| 比較例2 | 4×10^{-12} | 0.5 | A | B~C |

【0069】[実施例4] 実施例1で作成した透明導電性フィルムをCRTディスプレイの表面に粘着剤で貼りつけた。このCRTディスプレイはスチールウールでこすっても傷がつかず、フィルムのないディスプレイに比

20

【0070】

【発明の効果】本発明の反射防止膜は、塗布により簡単に製造することができ、大量生産に適している。そして、無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている。さらに、微粒子内にもマイクロボイドが形成されている。その結果、低屈折率層の空隙率が高く、非常に低い屈折率の値が得られる。さらにまた、ポリマーにより無機微粒子が接着されているため、低屈折率層の強度も優れてい

30

* A：灰が付着していないもの。

B：灰が少し付着したもの

C：灰が相当付着したもの

【0067】実施例1ないし比較例2の結果を表1に示す。

【0068】

ており、陰極管表示装置の表面に配置することで、十分な機械強度を賦与することができるとともに、埃の付着を防止することができる。

【0071】

【図面の簡単な説明】

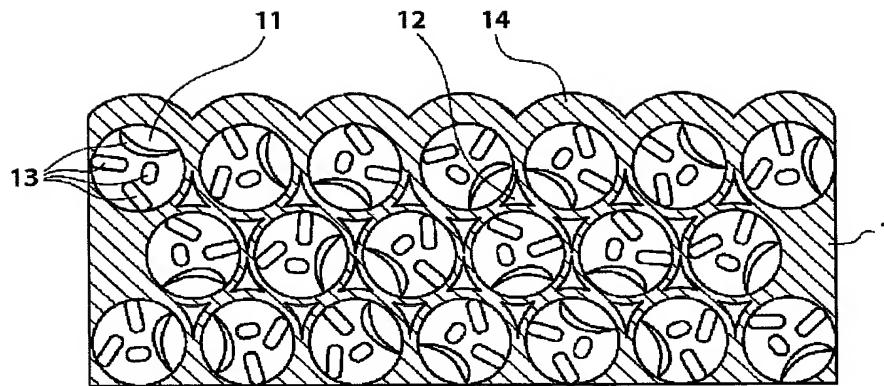
【図1】本発明の一実施例に係る反射防止膜の低屈折率層の断面模式図である。

【図2】本発明の一実施例に係る反射防止膜の種々の層構成を示す断面模式図である。

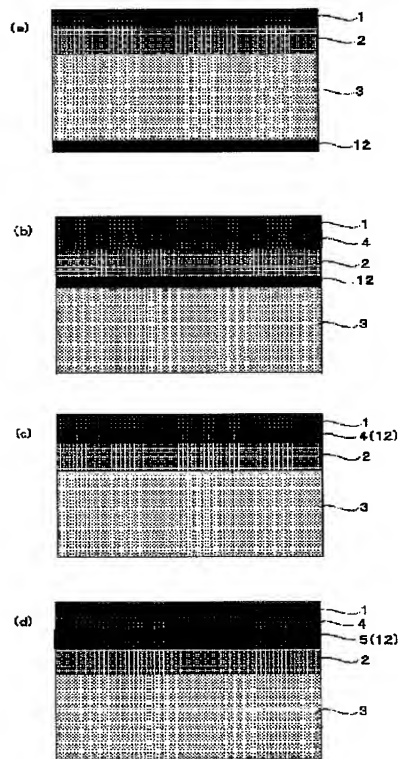
【符号の説明】

- 1 低屈折率層
- 2 ハードコート層
- 3 透明支持体
- 4 高屈折率層
- 5 中屈折率層
- 11 無機微粒子
- 12 粒子間マイクロボイド
- 13 粒子内マイクロボイド
- 14 ポリマー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 J 29/89

H 0 4 N 5/72

識別記号

F I

G 0 2 B 1/10

テーマコード(参考)

A 5 C 0 5 8

Z

F ターム(参考) 2H042 AA07 AA26 AA27 BA02 BA04
BA12 BA20
2H091 FA37X FB02 FB06 FB12
FB13 FD06 GA02 KA01 LA07
2K009 AA07 CC03 CC06 CC09 CC23
CC26 CC33 CC34 CC42 DD02
DD05 DD06 DD07 DD08 EE03
4F100 AA01D AA17B AA19C AA20C
AA21C AA27C AA28 AA29
AK01D AK12 AK17 AK25C
AK29 AK36 AK41 AL01 AR00B
AR00D AR00E AT00A BA05
BA07 BA10A BA10E BA26
CC00C DE01C DE01D DJ10D
GB41 JG03B JK12C JL06E
JN01A JN18D YY00B YY00D
5C032 AA02 EE01 EE02 EE17 EF01
EF05
5C058 AA01 AA06 AA11 BA35 DA01
DA10

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

[Claim 1] The antistatic acid-resisting film with which a volume resistivity is characterized by preparing the stain-proofing barrier by which it was further formed in the outermost layer with the antistatic layer below 10^{-8} (Ωcm^{-3}), the rebound ace court layer which consists of bridge formation objects of a non-subtlety particle and a polyfunctional acrylate compound, and the low refractive-index layer which has a refractive index smaller than the refractive index of this rebound ace court layer on a transparence base material.

[Claim 2] The antistatic acid-resisting film according to claim 1 with which the non-subtlety particle which constitutes a rebound ace court layer is characterized by being an aluminum oxide, a silicon dioxide, a titanium dioxide, and the non-subtlety particle as which it is chosen out of either of the zirconium dioxides at least.

[Claim 3] The antistatic acid-resisting film according to claim 1 or 2 characterized by consisting of metallic oxides with which the antistatic layer used Zn, Ti, aluminum, In, Si, Mg, Ba, Mo, W, or V as the principal component substantially.

[Claim 4] An antistatic acid-resisting film given in claim 1 thru/or 3 any 1 terms in which this low refractive-index layer has the refractive index of 1.20 thru/or 1.70.

[Claim 5] An antistatic acid-resisting film given in claim 1 thru/or 4 any 1 terms to which this low refractive-index layer is characterized by a micro void forming 50 thru/or 95 mass % and a polymer for a non-subtlety particle between particles 5 thru/or by 50 mass % Containing, and the mean particle diameter of this non-subtlety particle being in 0.5 thru/or 200nm range, and accumulating these at least two or more non-subtlety particles.

[Claim 6] An antistatic acid-resisting film given in claim 1 thru/5 any 1 terms characterized by preparing a layer with a refractive index higher than a rebound ace court layer (high refractive-index layer) between a low refractive-index layer and a rebound ace court layer.

[Claim 7] The antistatic acid-resisting film according to claim 6 characterized by a high refractive-index layer being the same layer as an antistatic layer.

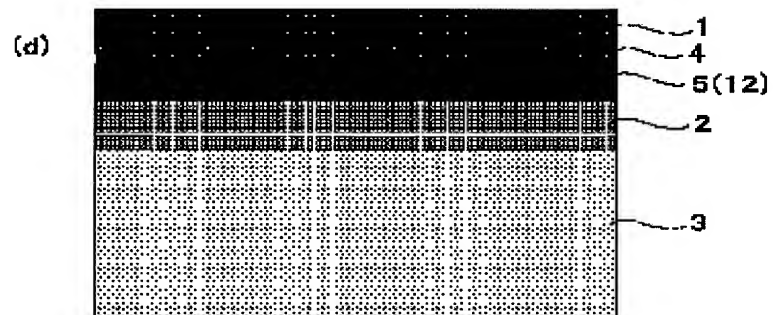
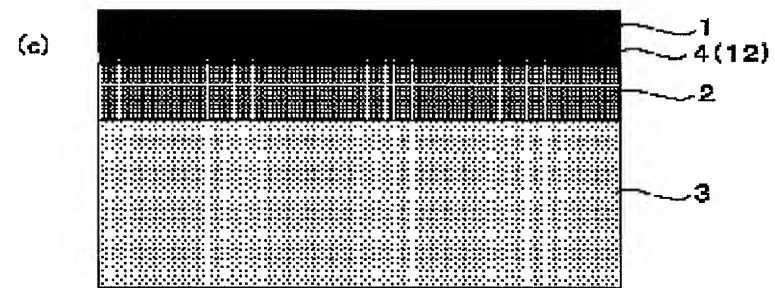
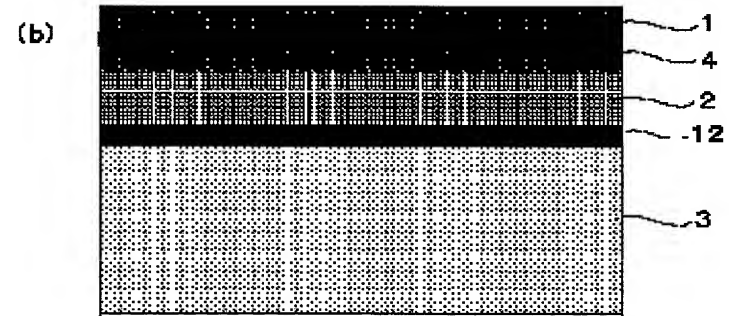
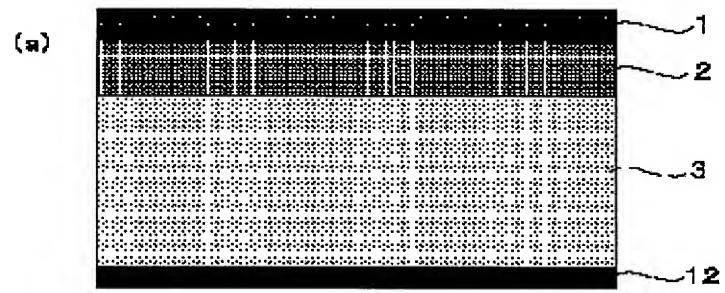
[Claim 8] The antistatic acid-resisting film according to claim 6 or 7 characterized by preparing a layer with a refractive index higher than a rebound ace court layer and a refractive index lower than a high refractive-index layer (medium refractive index layer) between a high refractive-index layer and a rebound ace court layer.

[Claim 9] The antistatic acid-resisting film according to claim 8 characterized by a medium refractive index layer being the same layer as an antistatic layer.

[Claim 10] An antistatic acid-resisting film given in claim 1 thru/9 any 1 terms characterized by being arranged on the surface of a CRT display.

[Claim 11] The CRT display using an antistatic acid-resisting film given in claim 1 thru/ or 10 any 1 terms.

[Translation done.]



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the CRT display using an antistatic acid-resisting film and it excellent in the outstanding antistatic effectiveness and the outstanding acid-resisting effectiveness, a mechanical characteristic, and antifouling property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various image display devices like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD) and a cathode-ray tube display (CRT) have many in which the antireflection film is prepared for the purpose of the fall of the display contrast by reflection of outdoor daylight. As an antireflection film, the multilayers to which the laminating of the transparence thin film of a metallic oxide was carried out are ordinarily used from the former. Two or more transparence thin films are used for preventing reflection of the light of various wavelength. the transparence thin film of a metallic oxide -- chemical vacuum deposition (CVD) -- law and a physical vapor deposition (PVD) -- it is formed by law, especially the vacuum deposition method which is a kind of physical vapor deposition. Although the transparence thin film of a metallic oxide has the optical property which was excellent as an antireflection film, productivity is low and the formation approach by vacuum evaporation is not suitable for mass production method.

[0003] It replaces with vacuum deposition and the approach of forming an antireflection film by spreading of a non-subtlety particle is proposed. JP,60-59250,B is indicating the acid-resisting layer which has a detailed hole and a particle-like inorganic substance. An acid-resisting layer is formed of spreading. A detailed hole performs activation gassing after spreading of a layer, and when gas secedes from a layer, it is formed. JP,59-50401,A is indicating the antireflection film which carried out the laminating to the order of a base material, a high refractive-index layer, and a low refractive-index layer. This official report is also indicating the antireflection film which prepared the medium refractive index layer between the base material and the high refractive-index layer. The low refractive-index layer is formed of spreading of a polymer or a non-subtlety particle.

[0004] JP,2-245702,A makes two or more kinds of ultrafine particles (for example, MgF₂ and SiO₂) intermingled, and is indicating the antireflection film from which the mixing ratio was changed in the direction of thickness. By changing a mixing ratio, the refractive index was changed and the same optical property as the antireflection film which prepared the high refractive-index layer indicated by above-mentioned JP,59-50401,A and the low refractive-index layer has been obtained. An ultrafine particle is SiO₂ produced in the pyrolysis of ethyl silicate. It has pasted up. In the pyrolysis of ethyl silicate, a carbon dioxide and a steam are also generated by combustion of an ethyl part. When a carbon dioxide and a steam secede from a layer, the gap is generated between ultrafine particles, as shown in Fig. 1 of JP,2-245702,A. JP,5-13021,A is indicating filling up with a binder the ultrafine particle gap which exists in the antireflection film given [above-mentioned] in JP,2-245702,A. JP,7-48527,A is indicating the antireflection film containing the non-subtlety powder which consists of a porosity silica, and a binder.

[0005] On the other hand, These displays have the trouble that dust adheres with static electricity generated in a face panel side, and visibility falls. Moreover, a face panel side has the problem which an abrasion tends to generate by a hand's touching or removing dirt.

[0006] For electrification prevention of a film, it is effective to make a volume resistivity below into 10⁻¹² (ohm-cm), and, generally adding the hygroscopic matter, water-soluble mineral salt and a certain kind of surface active agent, a cation polymer, an anion polymer, colloidal silica, etc. as a concrete approach is known. However, there was a problem that a volume resistivity 10⁻¹² thru/or 10⁻⁹ (ohm-cm) extent of the effectiveness of electrification prevention were inadequate, and adhesion of dust could not be prevented enough, in fact.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the CRT display using the acid-resisting transparent conductive laminated film and it which it is made in order to solve the above-mentioned technical problem, and can be stuck on the face panel which was excellent also in the mechanical characteristic in addition to antistatic nature, acid resistibility, antifouling property, and productivity.

[Means for Solving the Problem]

[0008] The rebound ace court layer obtained on the transparence base material according to bridge formation of a non-subtlety particle and a polyfunctional acrylate compound in order to solve these technical problems, The low refractive-index layer which has a refractive index smaller than the refractive index of this rebound ace court layer, The antistatic effectiveness which was excellent in the thing of the acid-resisting transparence laminated film which consists of a configuration containing the stain-proofing barrier furthermore formed in the outermost layer for which a volume resistivity endows antistatic **** below 10^{-8} ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$) with the whole surface at least, It turned out that the antistatic acid-resisting film excellent in the acid-resisting effectiveness, a mechanical characteristic, and antifouling property can be created. Moreover, when the micro void was formed between particles by accumulating things and at least two or more non-subtlety particles as this invention person advanced research about the low refractive-index layer formed by spreading of a non-subtlety particle, it became clear that the refractive index of a layer fell. By forming a micro void between particles, a low refractive-index layer with a very low refractive index is obtained. In the antireflection film given in JP,2-245702,A, the gap is generated among a heap of ultrafine particles. However, this official report has only suggested the gap to Fig. 1, and has not indicated the optical function of a gap at all. Moreover, the low refractive-index layer which has an opening has a problem that reinforcement is weak. A low refractive-index layer is arranged on the screen of an image display device, or the outside front face of a lens. Therefore, fixed reinforcement is demanded of the low refractive-index layer. The antireflection film given in JP,2-245702,A consists of only inorganic compounds substantially, and although it is hard, it is the very weak film. A strong problem is solvable, if the opening between particles is filled up with a binder as indicated by JP,5-13021,A. However, according to research of this invention person, if the opening between particles is filled up with a binder, the optical function of the gap in which the refractive index of a layer is reduced will be lost. Like the porosity silica indicated by JP,7-48527,A, a micro void can also be formed in [instead of between particles] a particle. However, in the micro void in a particle, it is difficult to obtain voidage with high extent to which the refractive index of a layer is fully reduced.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The fundamental configuration of the antireflection film of this invention is explained quoting a drawing. Drawing 1 is the cross section of the low refractive-index layer of an antireflection film. The antireflection film bottom of drawing 1 is a front face, and an image display device is in the bottom. As shown in drawing 1 , a low refractive-index layer (1) is a porous layer. Within the low refractive-index layer (1), 0.5 thru/or at least two or more (drawing 1 three pieces) 200nm non-subtlety particles (11) are piled up by mean particle diameter. And the micro void (micro void between particles) (12) is formed between non-subtlety particles (11). A non-subtlety particle (11) is porosity and the micro void (micro void in a particle) (13) is formed also in the particle. A low refractive-index layer (1) contains a polymer (14) in the amount of 5 thru/or 50 mass % further. Although the polymer (14) has pasted up the non-subtlety particle (11), it is not filled up with the micro void between particles (12), and the micro void in a particle (13). As shown in drawing 1 , as for the micro void between particles (12), what is closed by the polymer (14) and the non-subtlety particle (11) (it is not opening) is desirable.

[0010] Drawing 2 is the cross section showing various lamination of an antireflection film. The mode shown in (a) of drawing 2 has the lamination of the sequence of an antistatic layer (12), a transparence base material (3), a rebound ace court layer (2), and a low refractive-index layer (1). The mode shown in (b) of drawing 2 has the lamination of the sequence of a transparence base material (3), an antistatic layer (12), a rebound ace court layer (2), a high refractive-index layer (4), and a low refractive-index layer (1). The mode shown in (c) of drawing 2 has the lamination of the sequence of an antistatic [a transparence base material (3) rebound-ace-court layer (2) high refractive-index layer-cum-] layer (4), and a low refractive-index layer (1). Furthermore, the mode shown in (d) of drawing 2 has the lamination of the sequence of an antistatic [transparence base material (3) rebound-ace-court layer (2) medium refractive index layer-cum-] layer (4), a high refractive-index layer (5), and a low refractive-index layer (1).

[0011] The mean particle diameter of the non-subtlety particle (inorganic particle for low refraction layers) used for a [micro void in inorganic particle and particle] low refractive-index layer is 0.5 thru/or 200mm. If particle diameter increases, forward scattering will increase, and if 200nm is exceeded, coloring will arise in the scattered light. It is desirable that they are 1 thru/or 100nm, as for mean particle diameter, it is still more desirable that they are 3 thru/or 70nm, and it is most desirable that they are 5 thru/or the range of 40nm. As for the particle size of the non-subtlety particle for low refraction layers, it is desirable that it is homogeneity (mono dispersion) if possible. The amorphous thing of the non-subtlety particle for low refraction layers is desirable. It is desirable to consist of an oxide, a nitride, a

metaled sulfide, or a metaled halogenide, as for the non-subtlety particle for low refraction layers, it is still more desirable to consist of a metallic oxide or a metal halogenide, and it is most desirable to consist of a metallic oxide or a metal fluoride. As a metal atom, Na, K, Mg, calcium, Ba, aluminum, Zn, Fe, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, Mn, Ga, V, Nb, Ta, Ag, Si, B, Bi, Mo, Ce, Cd, Be, Pb, and nickel are desirable, and Mg, calcium, B, and Si are still more desirable. The inorganic compound containing two kinds of metals may be used. Especially a desirable inorganic compound is a silicon dioxide, i.e., a silica.

[0012] The micro void in the non-subtlety particle for low refraction layers can be formed by making the molecule of the silica which forms a particle construct a bridge. If the molecule of a silica is made to construct a bridge, the volume will contract and a particle will become porosity. The non-subtlety particle for low refraction layers which has a micro void (porosity) is directly compoundable as a distributed object by the sol-gel method (each official report publication of JP,53-112732,A and JP,57-9051,B), or the depositing method (APPLIED OPTICS, 27 or 3356-page (1988) publication). Moreover, the fine particles obtained with desiccation and a precipitation method can be ground mechanically, and a distributed object can also be obtained. The commercial non-subtlety particle for porosity low refraction layers (for example, silicon-dioxide sol) may be used. As for the inorganic particle for low refraction layers which has a micro void, it is desirable to use it in the condition of having distributed to the suitable medium because of formation of a low refractive-index layer. As a dispersion medium, water, alcohol (an example, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol), and a ketone (an example, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone) are desirable. The amount of the inorganic particle for low refraction layers is 50 thru/or 95 mass [of the low refractive-index layer whole quantity] %. It is desirable that it is 50 thru/or 90 mass %, as for the amount of the non-subtlety particle for low refraction layers, it is still more desirable that it is 60 thru/or 90 mass %, and it is most desirable that it is 70 thru/or 90 mass %.

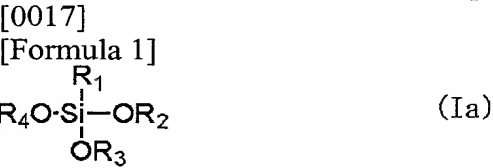
[0013] In the [micro void between particles] low refractive-index layer, the micro void is formed also between particles by accumulating at least two or more inorganic particles for low refraction layers which have a micro void in a particle. As for the voidage (sum total of the micro void in a particle, and the micro void between particles) of a low refractive-index layer, it is desirable that it is 3 thru/or 50 volume %, and it is still more desirable that it is 5 thru/or 35 volume %. In addition, if particle size carries out the closest packing of the equal spherical particle (perfect mono dispersion), the micro void between particles of the voidage of 26 volume % will be formed between particles. If particle size carries out simple cubic packing of the equal spherical particle, the micro void of the voidage of 48 volume % will be formed between particles. In an actual low refractive-index layer, since distribution of the particle size of a particle and the micro void in a particle exist, voidage is considerably changed from the above-mentioned theoretical value. If voidage (magnitude of a micro void) is made to increase, the refractive index of a low refractive-index layer will fall. By this invention, since the inorganic particle for low refraction layers is accumulated and a micro void is formed, the magnitude of the micro void between particles can also be easily adjusted by adjusting the particle size of the inorganic particle for low refraction layers to a moderate (it is not scattered about and a problem does not produce light about the reinforcement of a low refractive-index layer) value. Furthermore, a uniform low refractive-index layer can be obtained on an optical target also with the uniform magnitude of the micro void between particles by making particle size of the inorganic particle for low refraction layers into homogeneity. Thereby, although a low refractive-index layer is micro void content porous membrane microscopically, it can be used as the uniform film optically or macroscopically.

[0014] By forming a micro void, the macroscopic refractive index of a low refractive-index layer becomes a value lower than the total refractive-index sum of the particle and polymer which constitute a low refractive-index layer. The refractive index of a layer becomes the sum of the refractive index per volume of the component of a layer. The refractive index of air is 1.00 to the refractive index of a particle and a polymer being a bigger value than 1. Therefore, a low refractive-index layer with a very low refractive index can be obtained by forming a micro void. As for the micro void between particles, it is desirable to have closed within a low refractive-index layer by the inorganic particle for low refraction layers and the polymer. A closed opening has an advantage that there is little dispersion of the light in a low refractive-index layer front face as compared with opening opened on the low refractive-index layer front face.

[0015] A [polymer] low refractive-index layer contains the polymer of the amount of 5 thru/or 50 mass %. A polymer pastes up the inorganic particle for low refraction layers, and has the function to maintain the structure of the low refractive-index layer containing a micro void. Without being filled up with a micro void, the amount of the polymer used is adjusted so that the reinforcement of a low refractive-index layer can be maintained. As for the amount of a polymer, it is desirable that it is 10 thru/or 30 mass [of the whole quantity of a low refractive-index layer] %. In order to paste up the non-subtlety particle for low refraction layers by the polymer, it is desirable to combine a polymer with the finishing agent of the non-subtlety particle for (1) low refraction layers, or to use a polymer as a binder between the non-subtlety particles for (2) low refraction layers. As for the polymer combined with the finishing agent of (1), it is desirable that it is the binder polymer of (2). As for the polymer of (2), it is desirable to add a monomer to the coating

liquid of a low refractive-index layer, and to form by the polymerization reaction after spreading and coincidence of a low refractive-index layer, or spreading. It is desirable to carry out combining (1) and (2). (1) Give sequential explanation about surface preparation and (2) binders.

[0016] (1) It is desirable to carry out surface treatment to the non-subtlety particle for surface treatment low refraction layers, and to improve compatibility with a polymer to it. Surface treatment can be classified into physical surface treatment like plasma electrodischarge treatment or corona discharge treatment, and the chemical cleaning which uses a coupling agent. It is desirable to carry out in the combination of chemical cleaning or physical surface treatment, and chemical cleaning. As a coupling agent, an ORGANO alkoxy metal compound (an example, a titanium coupling agent, silane coupling agent) is used preferably. When the non-subtlety particle for low refraction layers consists of a silicon dioxide, the surface treatment by the silane coupling agent can carry out effectively especially. The following type (Ia) and (Ib) show a desirable silane coupling agent.

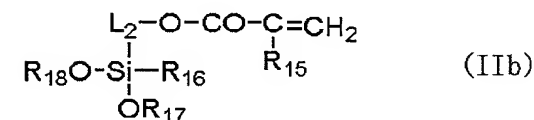
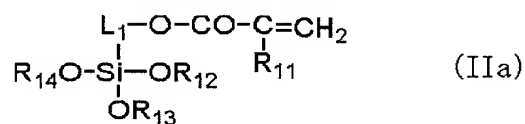


[0018] The inside of a formula, R1, and R5 And R6 A carbon atomic number independently, respectively 1 thru/or 10 alkyl groups, The aryl group of 6 thru/or 10 and a carbon atomic number 2 thru/or 10 alkenyl radicals, [a carbon atomic number] A carbon atomic number is the aralkyl radical of 7 thru/or 10, and the alkynyl group or carbon atomic number of 2 thru/or 10 is R2, R3, R4, and R7. And R8 A carbon atomic number is [the alkyl group or carbon atomic number of 1 thru/or 6] the acyl group of 2 thru/or 6 independently, respectively. It sets at a formula (Ia) and a ceremony (Ib), and is R1 and R5. And R6 It is desirable that they are an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, or an aralkyl radical, it is still more desirable that they are an alkyl group, an aryl group, or an alkenyl radical, and it is most desirable that they are an alkyl group or an alkenyl radical. An alkyl group, the aryl group, the alkenyl radical, the alkynyl group, and the aralkyl radical may have the substituent. A glycidyl group, a glycidyloxy radical, an alkoxy group, a halogen atom, an acyloxy radical (an example, acryloyloxy, methacryloyloxy), mercapto, amino, carboxyl, cyano ** isocyanato, and an alkenyl sulfonyl group (an example, vinyl sulfonyl) are contained in the example of a substituent.

[0019] It sets at a formula (Ia) and a ceremony (Ib), and is R2, R3, R4, and R7. And R8 It is desirable that it is an alkyl group. The alkyl group may have the substituent. An alkoxy group is contained in the example of a substituent. As for a silane coupling agent, it is desirable to have a double bond in intramolecular and to make it combine with a polymer by the reaction of the double bond. A double bond is R1 of a formula (Ia) and a formula (Ib), and R5. Or R6 Existing in a substituent is desirable. an especially desirable silane KAPPURRINGU agent -- the following type (IIa) -- and (IIb) it is shown.

[0020]

[Formula 2]



[0021] R11 and R15 are a hydrogen atom or methyl independently among a formula, respectively. R16 The alkyl group of 1 thru/or 10 and a carbon atomic number 6 thru/or 10 aryl groups, [a carbon atomic number] For a carbon atomic number, 2 thru/or the alkenyl radical of 10, and a carbon atomic number is [the alkynyl group or carbon atomic number of 2 thru/or 10] the aralkyl radicals of 7 thru/or 10. Independently, a carbon atomic number is the acyl group of 2 thru/or 6, and the alkyl group or carbon atomic number of 1 thru/or 6 is [R12 R13, R14, R17, and R18] L1, respectively. And L2 It is the connection radical of bivalence. Setting at a ceremony (IIb), R16 is R1 of a formula (Ia) and a formula (Ib), and R5. And R6 It has the same definition. Setting at a formula (IIa) ceremony (IIb), R12, R13, R14, R17, and R18 are R2 of a formula (Ia) and a formula (Ib), R3, R4, and R7. And R8 It has the same definition. It sets at a formula (IIa) ceremony (IIb), and is L1. And L2 It is desirable that it is an alkylene group, it is still more desirable that a carbon atomic number is the alkylene group of 1 thru/or 10, and it is most desirable that a carbon atomic number is the alkylene group of 1 thru/or 6.

[0022] For the example of a silane coupling agent shown by the formula (Ia) Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl trimethoxy ethoxy silane, Methyltriacetoxysilane, MECHIRUTORI butoxysilane, ethyltrimethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, Vinyltriacetoxysilane, a vinyl trimethoxy ethoxy silane, Phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, phenyl triacetoxysilane, Gamma-chloropropyltrimetoxysilane, gamma-chloropropyl triethoxysilane, gamma-chloropropyl triacetoxysilane, 3 and 3, 3-trifluoropropyl trimetoxysilane, Gamma-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-glycidyloxy propyl triethoxysilane, gamma-(beta-glycidyl oxyethoxy) propyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-EPO gardenia fruit cyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, gamma-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, and beta-cyano ethyltriethoxysilane are contained. The vinyltrimetoxysilane which has a double bond in intramolecular, vinyltriethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, a vinyl trimethoxy ethoxy silane, gamma-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, and gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane are desirable, and especially gamma-acryloyloxypropyl trimethoxysilane and gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane that are shown by the formula (II a) are desirable.

[0023] For the example of a silane coupling agent shown by the formula (Ib) Dimethyldimethoxysilane, phenylmethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Phenylmethyldiethoxysilane, gamma-glycidyloxy propylmethyl diethoxysilane, gamma-glycidyloxy propylmethyl dimethoxysilane, gamma-glycidyloxy propyl phenyl diethoxysilane, Gamma-chloropropyl methyldiethoxysilane, a dimethyl diacetoxysilane, Gamma-acryloyloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-acryloyloxypropyl methyldiethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyldiethoxysilane, Gamma-mercapto propylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl diethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, methylvinyl dimethoxysilane, and methylvinyl diethoxysilane are contained.

[0024] The gamma-acryloyloxypropylmethyldimethoxysilane which has a double bond in intramolecular, gamma-acryloyloxypropyl methyldiethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyldiethoxysilane, methylvinyl dimethoxysilane, and methylvinyl diethoxysilane are desirable. The gamma-acryloyloxypropylmethyldimethoxysilane shown by the formula (II b), gamma-acryloyloxypropyl methyldiethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, and especially gamma-methacryloyl oxypropyl methyldiethoxysilane are desirable.

[0025] Two or more kinds of coupling agents may be used together. In addition to the silane coupling agent shown by

the formula (Ia) and the formula (Ib), other silane coupling may be used. The alkyl ester (an example, methyl orthosilicate, ethyl orthosilicate, orthosilicic acid n-propyl, orthosilicic acid i-propyl, orthosilicic acid n-butyl, orthosilicic acid sec-butyl, orthosilicic acid t-butyl) of orthosilicic acid and its hydrolyzate are contained in other silane coupling agents. The surface treatment by the coupling agent adds a coupling agent to the distributed object of the non-subtlety particle for low refraction layers, is the temperature from a room temperature to 60 degrees C, and can carry it out by leaving a distributed object for ten days from several hours. In order to promote a surface treatment reaction, an inorganic acid (an example, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, a chromic acid, a hypochlorous acid, a boric acid, orthosilicic acid, a phosphoric acid, carbonic acid), organic acids (an example, an acetic acid, polyacrylic acid, benzenesulfonic acid, a phenol, polyglutamic acid), or these salts (an example, a metal salt, ammonium salt) may be added in a distributed object.

[0026] (2) As for a binder polymer, it is desirable that it is the polymer which has saturated hydrocarbon or a polyether as a principal chain, and it is still more desirable that it is the polymer which has saturated hydrocarbon as a principal chain. As for a binder polymer, it is desirable to construct the bridge. As for the polymer which has saturated hydrocarbon as a principal chain, it is desirable to obtain by the polymerization reaction of an ethylene nature partial saturation monomer. In order to obtain the binder polymer which is constructing the bridge, it is desirable to use the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals.

[0027] For the example of the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals the ester (an example and ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate --) of polyhydric alcohol and an acrylic acid (meta) 1, 4-JIKURO hexane diacrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylolethane tri(metha)acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, pentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1, 2, 3-cyclohexane tetramethacrylate, polyurethane polyacrylate, polyester polyacrylate, vinylbenzene, and its derivative (an example --) 1, 4-divinylbenzene, 4-vinyl benzoic-acid-2-acryloyl ethyl ester, 1, 4-divinyl cyclohexanone, a vinyl sulfone (an example, divinyl sulfone), acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), and methacrylamide are contained. As for the polymer which has a polyether as a principal chain, it is desirable to compound by the ring-opening-polymerization reaction of a polyfunctional EPOSHIKI compound. In addition to it instead of the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals, the structure of cross linkage may be introduced into a binder polymer by the reaction of a cross-linking radical. An isocyanate radical, an epoxy group, an aziridine radical, an oxazoline radical, an aldehyde group, a carbonyl group, a hydrazine radical, a carboxyl group, a methylol radical, and an activity methylene group are contained in the example of a cross-linking functional group. A vinyl sulfonic acid, an acid anhydride, a cyanoacrylate derivative, a melamine, the etherification methylol, ester, and urethane can also be used as a monomer for introducing the structure of cross linkage. Like a block isocyanate radical, the functional group which shows cross-linking as a result of a decomposition reaction may be used.

[0028] Moreover, reactivity may be shown as a result of not only the above-mentioned compound but the above-mentioned functional group's decomposing a bridge formation radical in this invention. As for a binder polymer, it is desirable to add a monomer to the coating liquid of a low refractive-index layer, and to form by the polymerization reaction (further crosslinking reaction [If required]) after spreading and coincidence of a low refractive-index layer, or spreading. For the example of the thermal polymerization initiator used for a polymerization reaction and crosslinking reaction an inorganic peroxide (an example, potassium persulfate, ammonium persulfate) and an azonitrile compound (an example --) Azobis cyano valeric-acid sodium, an azo amidine compound (example, 2, and 2'-azobis (2-methyl propione amide) hydrochloride), An annular azo amidine compound (example, 2, and 2'-azobis [2-(5-methyl-2-imidazoline-2-IRU) propane hydrochloride), An azo amide compound (an example, 2, 2'-azobis {2-methyl-N-[1 and 1'-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amide), an azo compound (- azobisisobutyronitril, and example, 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) --) Dimethyl -2, 2'-azobis (2-methyl propionate), dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, and organic peroxide (an example, lauryl peroxide, benzoyl peroxide, tert-butyl peroctoate) are contained.

[0029] There are acetophenones, benzoin, benzophenones, phosphine oxide, ketals, anthraquinone, thioxan tons, an azo compound, peroxides, 2, 3-dialkyl dione compounds, disulfide compounds, fluoro amine compounds, and aromatic series sulfonium in the example of the activity energy-line polymerization initiator which can be used for a polymerization reaction and crosslinking reaction. 2 and 2-diethoxy acetophenone, p-dimethyl acetophenone, 1-hydroxy dimethyl phenyl ketone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-methyl-4-methylthio-2-morpholino propiophenone, and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone are contained in the example of acetophenones. Benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin iso-propyl ether are contained in the example of benzoin. Benzophenone, 2, 4-dichloro benzophenone, 4, and 4-dichloro benzophenone and p-chlorobenzo phenon are contained in the example of benzophenones. 2, 4, and 6-methylbenzoyl diphenylphosphine oxide is contained in the

example of phosphine oxide. As an activity energy line, although ultraviolet rays, an electron ray, alpha rays, a gamma ray, etc. are mentioned (from a near ultraviolet ray to vacuum ultraviolet radiation), ultraviolet rays can use it preferably. As a source of ultraviolet rays, a mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, an excimer laser, etc. can be mentioned. To the coating liquid of a low refractive-index layer, a small amount of polymer (an example, polyvinyl alcohol, a polyoxyethylene, polymethylmethacrylate, polymethyl acrylate, diacetyl cellulose, triacetyl cellulose, a nitrocellulose, polyester, alkyd resin) may be added.

[0030] A [low refractive-index layer] low refractive-index layer is a layer which has micro void structure including the above particle and polymer. As for the refractive index of a low refractive-index layer, it is desirable that it is 1.20 thru/or 1.55, and it is still more desirable that it is 1.30 thru/or 1.55. As for the thickness of a low refractive-index layer, it is desirable that they are 50 thru/or 400nm, and it is still more desirable that they are 50 thru/or 200nm.

[0031] It is desirable that an antireflection film has a transparence base material except for the case where a [transparence base material] antireflection film is directly prepared in a CRT image display side or a lens front face. As a transparence base material, it is desirable to use plastic film. the example of the ingredient of plastic film -- cellulose ester (an example and triacetyl cellulose --) Diacetyl cellulose, cellulose propionate, a butyryl cellulose, An acetyl-propionyl cellulose, a nitrocellulose, a polyamide, a polycarbonate and polyester (an example and polyethylene terephthalate --) Polyethylenenaphthalate, Poly 1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate, Polyethylene -1, 2-JIFENOKISHI ethane -4, a 4'-dicarboxy rate, Polybutylene terephthalate, polystyrene (an example, syndiotactic polystyrene), Polyolefine (an example, polypropylene, polyethylene, the poly methyl pentene), polysulfone, polyether sulphone, polyarylate, polyether imide, polymethylmethacrylate, and a polyether ketone are contained. Triacetyl cellulose, a polycarbonate, and polyethylene terephthalate are desirable. As for the light transmittance of a transparence base material, it is desirable that it is 80% or more, and it is still more desirable that it is 86% or more. As for Hayes of a transparence base material, it is desirable that it is 2.0% or less, and it is still more desirable that it is 1.0% or less. As for the refractive index of a transparence base material, it is desirable that it is 1.4 thru/or 1.7.

[0032] As shown in (b) of [quantity refractive-index layer and medium refractive index layer] drawing 2 , a high refractive-index layer may be prepared between a low refractive-index layer and a transparence base material. Moreover, as shown in (c) of drawing 2 , a medium refractive index layer may be prepared between a high refractive-index layer and a transparence base material. As for the refractive index of a high refractive-index layer, it is desirable that it is 1.65 thru/or 2.40, and it is still more desirable that it is 1.70 thru/or 2.20. As for the refractive index of a medium refractive index layer adjusted so that the refractive index of a medium refractive index layer may serve as a value between the refractive index of a low refractive-index layer, and the refractive index of a high refractive-index layer, it is desirable that it is 1.55 thru/or 1.70.

[0033] As for a medium refractive index layer and a high refractive-index layer, it is desirable to form using a polymer with a comparatively high refractive index. The polyurethane obtained at the reaction of polystyrene, a styrene copolymer, a polycarbonate, melamine resin, phenol resin, an epoxy resin and annular (alicyclic or aromatic series) isocyanate, and polyol is contained in the example of a polymer with a high refractive index. The polymer which has other annular (aromatic series, heterocycle type, alicyclic) radicals, and the polymer which has halogen atoms other than a fluorine as substituents also have a high refractive index. A polymer may be formed by the polymerization reaction of the monomer which introduced the double bond and enabled radical hardening. A non-subtlety particle with a high refractive index (inorganic particle for high refractive indexes) may be distributed in the above-mentioned polymer. When using the inorganic particle for high refractive indexes, a polymer with a comparatively low refractive index, for example, a vinyl system polymer, (an acrylic polymer is included), a polyester system polymer (an alkyd system polymer is included), a cellulose system polymer, and an urethane system polymer can also be used in order to distribute a non-subtlety particle to stability.

[0034] The silicon compound by which the organic permutation was carried out may be added to a high refractive-index layer or a medium refractive index layer. As a silicon compound, the silane coupling agent used for the surface treatment of the non-subtlety particle of a low refractive-index layer or its hydrolyzate is used preferably. As an inorganic particle for high refractive indexes, a metale (an example, aluminum, titanium, a zirconium, antimony) oxide is desirable. The powder or colloid distribution object of a non-subtlety particle is used mixing the inside of the above-mentioned polymer or an organic silicon compound. As for the mean particle diameter of the inorganic particle for high refractive indexes, it is desirable that they are 10 thru/or 100nm. From the organometallic compound which has coat organization potency, a high refractive-index layer or a medium refractive index layer may be formed. It can distribute to a suitable medium or the liquefied thing of an organometallic compound is desirable.

[0035] the example of an organometallic compound -- metal alcoholate (an example and titanium tetra-ethoxide --) Titanium tetra--i-propoxide, titanium tetra--n-propoxide, Titanium tetra--n-butoxide, titanium tetra--sec-butoxide, Titanium tetra--tert-butoxide, aluminum NIUMUTORI ethoxide, Aluminum tree i-propoxide, aluminum tributoxide,

Anti MONTORI ethoxide, antimony tributoxide, zirconium tetra-ethoxide, Zirconium tetra--i-propoxide, zirconium tetra--n-propoxide, Zirconium tetra--n-butoxide, zirconium tetra--sec-butoxide, zirconium tetra--tert-butoxide and a chelate compound (an example --) G isopropoxy titanium bisacetylacetonate, G butoxy titanium bisacetylacetonate, G ethoxy titanium bisacetylacetonate, a bis-acetylacetonate zirconium, Aluminum acetylacetonate, aluminum di-n-butoxidemonoethylacetoacetate, The activity inorganic polymer which uses aluminum di-i-propoxydemonomethylacetoacetate, tree n-butoxide zirconium monoethyl acetoacetate, an organic-acid salt (an example, zirconyl ammonium carbonate), and a zirconium as a principal component is contained. Alkyl silicate, the hydrolyzate of those and a particle-like silica, especially the silica gel distributed to colloid may be added to a high refractive-index layer or a medium refractive index layer. As for Hayes of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer, it is desirable that it is 3% or less.

[0036] A [rebound ace court layer] rebound ace court layer has the function which gives damage resistance to a transparence base material. A rebound ace court layer contains the polymer which is constructing the bridge. The rebound ace court layer containing the polymer which is constructing the bridge applies the coating liquid containing polyfunctional monomer and a polymerization initiator on a transparence base material, and can form it by carrying out the polymerization of the polyfunctional monomer. As a functional group, an ethylene nature partial saturation radical is desirable. As for polyfunctional monomer, it is desirable that it is ester with polyhydric alcohol, an acrylic acid, or a methacrylic acid. Ethylene glycol, 1, 4-cyclohexanol, pentaerythritol, trimethylol propane, trimethylolethane, dipentaerythritol, 1 and 2, 4-cyclohexanol, polyurethane polyol, and polyester polyol are contained in the example of polyhydric alcohol. Trimethylol propane, pentaerythritol, dipentaerythritol, and polyurethane polyol are desirable. Two or more kinds of polyfunctional monomer may be used together.

[0037] In a rebound ace court layer, bridge formation contraction as film can be improved by adding a non-subtlety particle, and the smoothness of a paint film can be raised in it. What has a degree of hardness high as a non-subtlety particle is desirable, for example, a silicon-dioxide particle, a diacid titanium particle, a zirconium dioxide particle, and an aluminum-oxide particle are contained. It is more desirable that they are 2 thru/or 1000nm, it is desirable that they are 1 thru/or 2000nm, and it is [as for the mean particle diameter of a non-subtlety particle, it is still more desirable that they are 5 thru/or 500nm, and] most desirable that they are 10 thru/or 200nm. It is more desirable that it is 10 thru/or 90 mass %, it is desirable that it is 1 thru/or 99 mass [of the whole quantity of a rebound ace court layer] %, and it is [as for the addition of a non-subtlety particle, it is still more desirable that it is 20 thru/or 80 mass %, and] most desirable that it is 40 thru/or 60 mass %.

[0038] Generally, since a non-subtlety particle has bad compatibility with a binder polymer, it is difficult to be easy to destroy an interface, to be divided as film, and to improve damage resistance only by mixing both. The compatibility of a non-subtlety particle and a polymer binder is improved by processing a non-subtlety particle by the finishing agent containing an organic segment, and this problem can be solved. A finishing agent needs to be able to form metal particles and association by one side, and to have a binder polymer and high compatibility on the other hand. As a functional group which can generate a metal and association, a metal alkoxide is desirable and can mention compounds, such as aluminum and titanium, in fact. Or the compound which has an anionic radical is desirable and it is desirable to have functional groups, such as a phosphoric acid and a sulfonic group. Moreover, it is desirable to make it join together chemically, and what introduced the vinyl nature polymerization radical etc. into the end is suitable for a binder polymer. For example, when compounding a binder polymer from the monomer which has an ethylene nature partial saturation radical as a polymerization nature machine and a cross-linking radical, it is desirable to have the ethylene nature partial saturation radical at the end of a metal alkoxide compound or an anionic compound.

[0039] Example a-1 of an example of finishing agent a aluminum content organic compound of an organometallic compound $H_2C=CHCOOC_4H_8OAl(OC_4H_9)_2$ a-2 $H_2C=CHCOOC_3H_6OAl(OC_3H_7)_2$ a-3 $H_2C=CHCOOC_2H_4OAl(OC_2H_5)_2$ a-4 $H_2C=CHCOOC_2H_4OC_2H_4OAl(OC_2H_4OC_2H_5)_2$ a-5 $H_2C=C(CH_3)COOC_4H_8OAl(OC_4H_9)_2$ a-6 $H_2C=CHCOOC_4H_8OAl(OC_4H_9)OC_4H_8COOCH=CH_2$ a-7 $H_2C=CHCOOC_2H_4OAl\{O(1\text{-}4\text{-}ph)CH_3\}_2$ [0040] b) Zirconium content organic compound b-1 $H_2C=CHCOOC_4H_8OZr(OC_4H_9)_3$ b-2 $H_2C=CHCOOC_3H_7OZr(OC_3H_7)_3$ b-3 $H_2C=CHCOOC_2H_4OZr(OC_2H_5)_3$ b-4 $H_2C=C(CH_3)COOC_4H_8OZr(OC_4H_9)_3$ b-5 $\{CH_2=C(CH_3)COO\}_2Zr_2(OC_4H_9)$ [0041] c) Titanium content organic compound c-1 $\{H_2C=C(CH_3)COO\}_3TiOC_2H_4OC_2H_4OCH_3$ c-2 $Ti\{OCH_2C(CH_2OC_2H_4CH=CH_2)_2C_2H_5\}_4$ c-3 $H_2C=CHCOOC_4H_8OTi(OC_4H_9)_3$ c-4 $H_2C=CHCOOC_3H_7OTi(OC_3H_7)_3$ c-5 $H_2C=CHCOOC_2H_4OTi(OC_2H_5)_3$ c-6 $H_2C=CHCOOSiOTi(OSiCH_3)_3$ c-7 $H_2C=C(CH_3)COOC_4H_8OTi_3(OC_4H_9)$ [0042] Example d-1 of an example of anionic functional-group content finishing agent d phosphoric-acid radical content organic compound $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OPO(OH)_2$ d-2 $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$ d-3 $H_2C=CHCOOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$ d-4 $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(OH)_2$ d-5 $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPOCl_2$ d-6 $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4CH\{OPO(OH)_2\}_2$ d-7 $H_2C=C(CH_3)COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO(ONa)_2$ d-8 $H_2C=CHCOOC_2H_4OCO(1$

4-ph) C₅H₁₀OPO(OH)2d-9 2(H₂ C=C(CH₃) COO) CHC₂H₄OCOC₅H₁₀OPO₂ (OH) [0043] e) The example e-1 of a sulfonic group content organic compound H₂ C=C(CH₃) COOC₂H₄OSO₃helium-2 H₂ C=C(CH₃) COOC₃H₆SO₃helium-3 H₂ C=C COOC₂H₄OCOC₅H₁₀OSO₃helium-4 (CH₃) H₂ C=CHCOOC₂H₄OCOC₅H₁₀OSO₃helium-5 H₂ C=CHCOOC₁₂H₂₄(1 4-ph) SO₃Hd-6 H₂ C=C(CH₃) COOC₂H₄OCOC₅H₁₀OSO₃Na[0044] f) example f-1 of a carboxylic-acid radical content organic compound H₂ C=CHCOO(C₅H₁₀COO) 2Hf-2 H₂ C=CHCOOC₅H₁₀COOHf-3 H₂ C=CHCOOC₂H₄OCO(1 2-ph) COOHf-4 H₂ C=CHCOO(C₂H₄COO) 2Hf-5 H₂ C=C(CH₃) COOC₅H₁₀COOHf-6 H₂ C=CHCOOC₂H -- ph shows a phenylene group 4 COOH here.

[0045] It is desirable to use a photopolymerization initiator for the synthetic reaction (polymerization reaction of polyfunctional monomer) of the binder polymer which is constructing the bridge. Acetophenones, benzophenones, the benzoyl benzoate of MIHIRA, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are contained in the example of a photopolymerization initiator. In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. N butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, Michler's ketone, and a thioxan ton are contained in the example of a photosensitizer. As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 thru/or 15 mass sections to the polyfunctional monomer 100 mass section, and it is still more desirable to use it in the range of 1 thru/or 10 mass sections. As for a photopolymerization reaction, it is desirable after spreading of a rebound ace court layer, and desiccation to carry out by UV irradiation.

[0046] [Antistatic layer] It describes about an antistatic layer below. In order to prevent adhesion of dust completely, it is necessary for a volume resistivity to give the conductivity below 10⁻⁸ (ohm-cm⁻³). Although use of the hygroscopic matter, water-soluble mineral salt and a certain kind of surface active agent, a cation polymer, an anion polymer, colloidal silica, etc. is also possible for grant of the volume resistivity of 10⁻⁸ (ohm-cm⁻³), if a temperature-and-humidity dependency is large and damp, there is a problem which cannot secure sufficient conductivity. Therefore, as a conductive layer material, a metallic oxide is desirable. By the way, although there are some which are being colored in a metallic oxide, if these metallic oxides are used as a conductive layer material, it colors and is not desirable [the whole film]. They are Zn, Ti, aluminum, In, Si, Mg, Ba, Mo, and W as a metal which forms a metallic oxide without coloring, Or it is desirable to use the metallic oxide which could raise V, could come and used ** as the principal component. As a concrete example, ZnO, TiO₂, SnO₂, aluminum 2O₃, In 2O₃, SiO₂, MgO, BaO, MoO₃, V₂O₅ grades, or these multiple oxides are good, and are especially ZnO and TiO₂, And SnO₂ is desirable. To ZnO, addition of Nb, TA, etc. is effective as an example containing a heteroatom to addition of Sb, Nb, a halogen, etc., and TiO₂ to additives, such as aluminum and In, and SnO₂, for example. Furthermore, the material to which the above-mentioned metallic oxide was made to adhere may be used for other crystalline metal particles or fibrous objects (for example, titanium oxide) like a publication again at JP,59-6235,B. In addition, a volume-resistivity value and a surface-electrical-resistance value are another physical-properties values, and although it cannot compare simply, in order to secure the conductivity below 10⁻⁸ (ohm-cm⁻³) with a volume-resistivity value, this conductive layer is 10⁻⁸ (ohm-cm⁻³) still more preferably that what is necessary is just to have the surface-electrical-resistance value below 10⁻¹⁰ (ohm-cm⁻²) in general. The surface-electrical-resistance value of a conductive layer needs to be measured as a value when making an antistatic layer into the outermost layer, and can be measured in the phase in the middle of forming the laminated film of a publication in this patent.

[0047] The compound of low surface energy which contains a well-known fluorine as a stain-proofing barrier of the [stain-proofing barrier] outermost layer is desirable, and the graft of the monomer which has silicon compound [which specifically contains hydrocarbon-group fluoride], hydrocarbon-group fluoride content polymer, and hydrocarbon fluoride, and silicon, a block copolymer, etc. are mentioned. These have desirable resin of thermosetting and cross-linking containing a radiation-curing radical. The contact angle of surface water has desirable 80 degrees C or more, and is more desirable. [of 90 degrees C or more]

[0048] A protective layer may be prepared on a [other layer] low refractive-index layer. A protective layer functions as a slipping layer or a dirt prevention layer. the example of the slipping agent used for a slipping layer -- polyorganosiloxane (an example and poly dimethylsiloxane --) The poly diethyl siloxane, a poly diphenyl siloxane, a poly methylphenyl siloxane, alkyl denaturation poly dimethylsiloxane and a natural wax (an example and carnauba wax --) A candelilla wax, jojoba oil, a rice wax, haze wax, the beeswax, lanolin, a spermaceti, a montan wax, and a petroleum wax (an example and paraffin wax --) a micro crystallin wax and a synthetic wax (an example and polyethylene wax --) the Fischer Tropsch wax and a high-class fat fatty-acid amide (an example --) Steer RAMIDO, olein amide, N, and N'-methylenebis steer RAMIDO, higher-fatty-acid ester (an example, methyl stearate, and butyl stearate --) glycerol monostearate, sorbitan monooleate, and a higher-fatty-acid metal salt (an example --) Zinc stearate and a fluorine content polymer (an example, a perfluoro principal chain mold perfluoro polyether, a perfluoro side-chain mold perfluoro polyether, an alcoholic denaturation perfluoro polyether, isocyanate denaturation perfluoro

polyether) are contained. A damp proof course, an antistatic layer, an under coat, and a protective layer may be further prepared in an antireflection film. In a dirt prevention layer, a fluorine-containing hydrophobic compound (an example, a fluorine-containing polymer, a fluorine-containing surfactant, fluorine-containing oil) is added. In order to make it not influence an acid-resisting function, as for protection layer thickness, it is desirable that it is 20nm or less.

[0049] Each class of the [antireflection-film] antireflection film can be formed spreading by a dip coating method, the Ayr knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coat method, or the extrusion coat method (U.S. Pat. No. 2681294 number specification). Two or more layers may be applied to coincidence. About the approach of coincidence spreading, each specification of a U.S. Pat. No. 2761791 number, said 2941898 numbers, said 3508947 numbers, and said 3526528 numbers and Yuji Harasaki work, coating engineering, 253 pages, and Asakura Publishing (1973) have a publication. The antireflection film may have the anti glare function to scatter outdoor daylight. An anti glare function is obtained by forming irregularity on the surface of an antireflection film. In this invention, in order to use a particle for a low refractive-index layer, as shown in drawing 1, irregularity is formed on the surface of the antireflection film. When the anti glare function obtained by the particle is inadequate, small quantity (0.1 thru/or 50 mass %) addition of the comparatively big particle (particle size: 2 thru/or 15 micrometers) in one of layers (preferably rebound ace court layer) may be carried out.

[0050] It is desirable that they are 3 thru/or 30%, as for Hayes of an antireflection film, it is still more desirable that they are 5 thru/or 20%, and it is most desirable that they are 7 thru/or 20%. The antireflection film is applied to an image display device like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD) and a cathode-ray tube display (CRT). When an antireflection film has a transparence base material, a transparence base material side is pasted up on the image display side of an image display device. An antistatic acid-resisting film is transparence or neutral gray, and it is the desirable embodiment of an antistatic acid-resisting film to make it there be no specific coloring.

[0051]

[Example] [Example 1]

(Preparation of inorganic particle dispersion liquid (M-1)) the bessel of a ceramic coat -- each reagent -- the following amount measuring -- it carried out.

Cyclohexanone 337 gPM-2 (phosphoric-acid radical content methacrylate by Nippon Kayaku Co., Ltd.) 31 gAKP-G015 (the alumina by Sumitomo Chemical Co., Ltd.: particle size of 15nm) 92 Detailed distribution of the g above-mentioned mixed liquor was carried out 1600 rpm in the sand mill (sand mill of 1/4G) for 10 hours. Media used 1400g of zirconia beads of 1mmphi.

[0052] (Preparation of the coating liquid for rebound ace court layers) Methanol 97g, isopropanol 163g, and methyl-isobutyl-ketone 163g were added to 116g of 43 mass % cyclohexanone dispersion liquid of the alumina particle which carried out surface treatment. 200g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate was added to mixed liquor, and it dissolved in it. 7.5g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 5.0g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers were added to the obtained solution four, and it dissolved in it. After stirring mixture for 30 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for rebound ace court layers was prepared.

[0053] (Preparation of low refractive-index layer coating liquid) Tetramethoxy silane 100g was mixed with methanol 530g. At the room temperature, 30 mass % aqueous ammonia was dropped at mixed liquor, and was agitated for 24 hours. It flowed back for 24 hours, ammonia was removed, it condensed to 20 mass %, and the porosity inorganic particle distribution object was obtained. After adding 5g (KBM-503, product made from Shin-etsu Silicone) of silane coupling agents, and 2g of 0.1-N hydrochloric acids to 300g of porosity inorganic particle distribution objects and agitating at a room temperature for 5 hours, it was left at the room temperature for four days, and silane coupling processing of the porosity inorganic particle was carried out. Isopropyl alcohol 789g and methanol 450g were added to 223g of distributed objects. The solution which dissolved 3.2g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 1.6g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers in 32g isopropyl alcohol was added, and the solution which dissolved 2.2g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate in 78g isopropyl alcohol was added further. Mixture was agitated at the room temperature for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for low refractive-index layers was prepared.

[0054]

(Under coat coating liquid - A)

- Acrylic resin (product made from Japanese Acrylic HA-16) Five mass sections and acrylic denaturation copolymerized polyester resin (A-515GB of BESUREJIN made of Takamatsu Resin) The 2.5 mass sections and

styrene-butadiene-rubber copolymerization latex (mass ratios 30/70)

The 2.5 mass sections and melamine resin (Sumitex[by Sumitomo Chemical Co., Ltd.] Resin M-3)

The 2.5 mass sections and antimony oxide / tin oxide (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. SN-100F) 5 mass section and C₉H₁₉-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₁₂OH 0.2 mass section and C₈H₁₇-C₆H₄-(CH₂CH₂O)₃(CH₂)₂SO₃K The 0.1 mass section, 2, 4-dichloro-6-hydroxy-S-triazine The 0.5 mass section and epichlorohydrin resin 0.1 mass **** [0055] added so that it might become the 100 mass sections on the whole

(Under coat coating liquid - B)

- Acrylic resin (product made from Japanese Acrylic HA-16) Five mass sections and acrylic denaturation copolymerized polyester resin (A-515GB of BESUREJIN made of Takamatsu Resin) The 2.5 mass sections and styrene-butadiene-rubber copolymerization latex (mass ratios 30/70)

The 2.5 mass sections and melamine resin (Sumitex[by Sumitomo Chemical Co., Ltd.] Resin M-3)

2.5 mass section and C₉H₁₉-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₁₂OH 0

2 mass section and C₈H₁₇-C₆H₄-(CH₂CH₂O)₃(CH₂)₂SO₃K The 0.1 mass sections, 2, 4-dichloro-6-hydroxy-S-triazine The 0.5 mass sections and epichlorohydrin resin The 0.1 mass sections and water [0056] added so that it might become the 100 mass sections on the whole (Preparation of the coating liquid for stain-proofing barriers) a heat cross-linking fluorine-containing polymer (JN-7214, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make) -- isopropyl alcohol -- in addition, the rough dispersion liquid of 0.2 mass % were prepared. Ultrasonic distribution of the rough dispersion liquid was carried out further, and the coating liquid for stain-proofing barriers was prepared.

[0057] Production of an acid-resisting transparent-conductive laminated film: (Formation of an antistatic acid-resisting film) It applied and dried and the under coat was formed so that a wire bar might be used for the whole surface of a 188-micrometer polyethylene terephthalate film and it might become 0.2 micrometers of thickness about under coat liquid A. Furthermore, it applied and under coat liquid B was dried to the opposite side so that it might become 0.2 micrometers of thickness, and the under coat was formed in it. It applied and dried and UV irradiation of the rebound ace court coating liquid was carried out so that it might become 8 micrometers of thickness, and the rebound ace court layer was produced. After performing corona treatment, it applied and dried and UV irradiation of the low refractive-index layer coating liquid was carried out so that it might become 80nm of thickness. Furthermore, the coating liquid for stain-proofing barriers was similarly applied two times 5 mg/m with the wire bar, and desiccation and heat treatment were performed at 120 degrees C.

[0058] [Example 2]

(Preparation of a titanium-dioxide distribution object) Dynomill distributed the titanium-dioxide (primary-particle mass mean particle diameter: 50nm, refractive-index:2.70) 30 mass section, the anionic monomer (PM21, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 3 mass section, the cationic monomer (DMAEA, Kohjin Co., Ltd. make) 1 mass section, and the methyl-ethyl-ketone 65.2 mass section, and the titanium-dioxide distribution object was prepared.

[0059] (Preparation of the coating liquid M-1 for medium refractive index layers) 0.18g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 0.059g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers were dissolved in cyclohexanone 172g and methyl-ethyl-ketone 43g. Furthermore, after adding the 15.8g of the above-mentioned titanium-dioxide distribution objects, and 3.1g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate and agitating for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for medium refractive index layers was prepared.

[0060] (Preparation of the coating liquid for high refractive-index layers) 0.085g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 0.028g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers were dissolved in cyclohexanone 183g and methyl-ethyl-ketone 46g. Furthermore, after adding the 17.9g of the above-mentioned titanium-dioxide distribution objects, and 1.0g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate and agitating for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for high refractive-index layers was prepared.

[0061] (Formation of an antistatic acid-resisting film) After performing corona treatment to the rebound ace court layer of the film which painted the antistatic layer and the rebound ace court layer completely like the example 1, it applied and dried and UV irradiation of the medium refractive index layer coating liquid was carried out so that it might become 80nm of thickness. Subsequently, similarly, the high refractive-index layer and the low refractive-index layer were painted so that it might become the thickness of 150nm and 95nm, respectively. Furthermore, the coating liquid for stain-proofing barriers was similarly applied two times 5 mg/m with the wire bar, and desiccation and heat treatment were performed at 120 degrees C.

[0062] [Example 3]

(Preparation of the coating liquid M-2 for medium refractive index layers) 0.18g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 0.059g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers were dissolved in cyclohexanone 172g and methyl-ethyl-ketone 43g. Furthermore, after adding 3.1g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of the 15.8g (SNS10M Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) of MEK dispersion liquid, dipentaerythritol pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate of tin oxide/antimony oxide and agitating for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for medium refractive index layers was prepared.

[0063] (Formation of an antistatic acid-resisting film) After performing corona treatment to the rebound ace court layer of the film which painted the rebound ace court layer completely like the example 1, the antireflection film was completely similarly formed except having applied and dried and having carried out UV irradiation of the medium refractive index layer coating liquid M-2 so that it might become 80nm of thickness.

[0064] The antireflection film was formed completely like the example 1 except having formed the under coat of [example 1 of comparison] both sides with under coat liquid B.

[0065] The antireflection film was formed completely like the example 2 except having formed the under coat of [example 2 of comparison] both sides with under coat liquid B.

[0066] The obtained transparent conductive film carried out the evaluation by the following approaches.

1) Gas conditioning of the surface-electrical-resistance sample was carried out at 25 degrees C and 10% for 6 hours, and the resistance was measured using 4 terminal method surface resistivity meter ("RORESUTA GP" by Mitsubishi Chemical). It is so desirable that it is small.

2) The average reflectance of the specular reflection in 5 degrees of incident light in a 450-650nm wavelength field was measured using the reflection factor spectrophotometer (Jasco Corp. make).

3) Viewing estimated the condition of the excoriation of ***** and its front face for the front face, having applied the 150g load to damage resistance steel wool (square 3cm).

A: It came to accept a blemish.

B: D in which C:blemish the blemish was accepted to be for a while was accepted fairly : after the blemish ground the sample with dust accepted remarkably against 25-degree-C60% and ground the front face against the cloth of cotton 30 times after 1-hour gas conditioning, the ashes of tobacco were covered, and after making it inside-out, viewing estimated the coating weight of the ashes of tobacco.

A: That to which ashes have not adhered.

B: The thing C to which ashes adhered for a while : that in which ashes carried out considerable adhesion [0067] The result of an example 1 thru/or the example 2 of a comparison is shown in Table 1.

[0068]

(Table 1)

| Antireflection film | Surface-electrical-resistance value | A reflection factor | Damage resistance | With dust |
|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------|
| | The example 1 | 5x10-7 | 1.2 A | A |
| | Example 2 | 3x10-7 | 0.6 A | A |
| | Example 3 | 2x10-7 | 0.5 A | A |
| The example 1 of a comparison | 8x10-12 | 0.7A | C | |
| Example 2 of a comparison | 4x10-12 | 0.5 A | B-C | |

[0069] The transparent conductive film created in the [example 4] example 1 was stuck with the binder on the surface of the CRT display. It was checked that there is also little how to attach [for a blemish not to attach it, even if it rubs this CRT display by steel wool, but] a contaminant compared with a display without a film.

[0070]

[Effect of the Invention] The antireflection film of this invention can be easily manufactured by spreading, and fits mass production method. And the micro void is formed between particles by accumulating at least two or more non-subtlety particles. Furthermore, the micro void is formed also in the particle. Consequently, the voidage of a low refractive-index layer is high, and the value of a very low refractive index is acquired. Since the non-subtlety particle has pasted up by the polymer, the reinforcement of a low refractive-index layer is also excellent further again. Since a polymer is not filled up with the micro void between particles and in a particle, the refractive-index fall function of a micro void is not spoiled, either. By using the above antireflection films, reflection of the light in the image display side of an image display device can be prevented effectively. Moreover, in the antireflection film of this invention, it has the rebound ace court layer strengthened with the non-subtlety particle, and adhesion of dust can be prevented while being able to grant mechanical strength sufficient by arranging on the front face of a cathode-ray tube display.

[0071]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of the low refractive-index layer of the antireflection film concerning one example of this invention.

[Drawing 2] It is the cross section showing the various lamination of the antireflection film concerning one example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Low Refractive-Index Layer
- 2 Rebound Ace Court Layer
- 3 Transparence Base Material
- 4 High Refractive-Index Layer
- 5 Medium Refractive Index Layer
- 11 Non-Subtlety Particle
- 12 Micro Void between Particles
- 13 Micro Void in Particle
- 14 Polymer

[Translation done.]

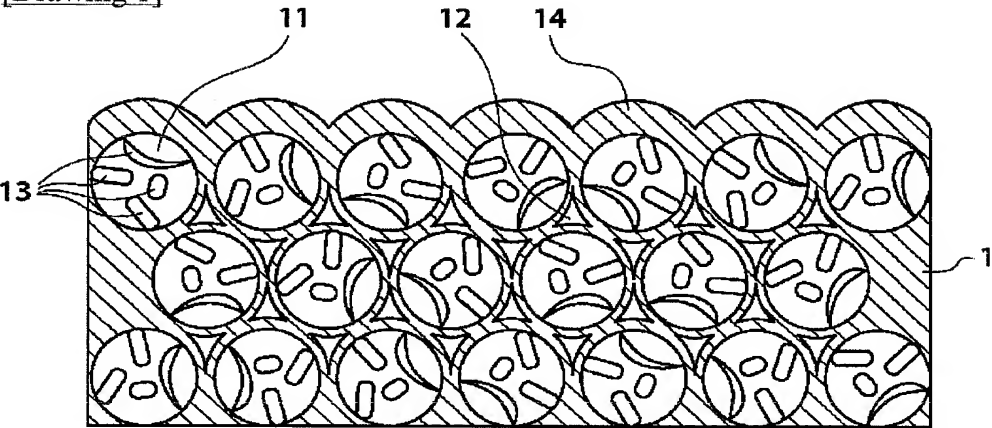
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

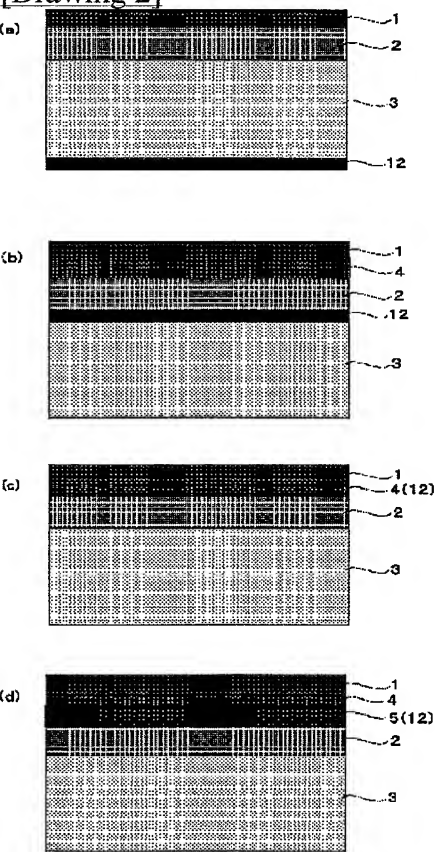
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]